

11
M Chatin
P 30910
5.293 (187) 11
sur J. remises 11

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

BISMUTH
SES COMPOSÉS, SON DOSAGE

THÈSE

PRÉSENTÉE & SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

le 25 juillet 1871

Pour obtenir le titre de pharmacien de première classe

PAR

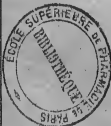
EDOUARD FERRAY

Né à Evreux (Eure)

EX-INTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS

ÉLÈVE DU LABORATOIRE DE RECHERCHES DU COLLÈGE DE FRANCE

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION



EVREUX

ERNEST QUETTIER, IMPRIMEUR DE LA PRÉFECTURE

RUE CHARTRAINE, 25

1871



P.5.293 (1871)¹⁴

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

BISMUTH
SES COMPOSÉS, SON DOSAGE

THÈSE

PRÉSENTÉE & SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

le 25 juillet 1871

Pour obtenir le titre de pharmacien de première classe

PAR

EDOUARD FERRAY

Né à Evreux (Eure)

EX-INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS

ÉLÈVE DU LABORATOIRE DE RECHERCHES DU COLLÈGE DE FRANCE

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION



EVREUX

ERNEST QUETTIER, IMPRIMEUR DE LA PRÉFECTURE

RUE CHARTRAINE, 25

—
1871

1000000

1250000



ADMINISTRATEURS

MM. BUSSY, directeur.
BERTHELOT, professeur titulaire.
MILNE-EDWARDS, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS

MM. BUSSY.....	Chimie inorganique.
BERTHELOT.....	Chimie organique.
LECANU.....	Pharmacie.
CHEVALLIER.....	Pharmacie.
CHATIN.....	Botanique.
MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
BOUIS.....	Toxicologie.
BUIGNET.....	Physique.
PLANCHON.....	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

M. WURTZ.

|

M. BAILLON.

AGRÉGÉS

MM. L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BAUDRIMONT.
BOURGOIN.

|

MM. JUNGFLEISCH.
LEROUX.
MARCHAND.

Nota. — L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

PRÉPARATIONS

PHARMACEUTIQUES.

Opium titré.
Sirop d'opium.
Teinture d'opium.
Laudanum de Sydenham.
Laudanum de Rousseau.

CHIMIQUES:

Bismuth purifié.
Sous-nitrate de bismuth.
Carbonate de plomb.
Sous-acétate de plomb liquide.
Iodure de plomb.

A MES PARENTS

A MES PROFESSEURS

A MES AMIS

AVANT-PROPOS



À l'époque où j'avais formé le dessein d'entreprendre ce travail sur le bismuth, je m'étais proposé l'étude de certains composés de ce métal peu ou même point connus ; mon attention s'était surtout portée sur les sels organiques.

Je voulais également rechercher une nouvelle méthode de dosage volumétrique, sans cependant sacrifier l'exactitude à la rapidité de l'opération. Mon but était de trouver une méthode facilement applicable à la recherche de la valeur du sous-nitrate de bismuth, le seul des composés bismuthiques employés en thérapeutique, bien que certains médecins aient proposé de substituer à l'emploi de ce sel celui du carbonate du même métal.

Mais les circonstances et les événements en ont décidé autrement. Il m'a seulement été permis de remplir la dernière partie du programme que je m'étais tracé ; heureux encore si j'ai pu apporter ma part utile à l'histoire du bismuth.

Qu'il me soit permis, avant d'aborder mon sujet, de témoigner ma gratitude à mon ami, M. Maxime Buisson, pour le concours qu'il a bien voulu me prêter dans mes recherches.



BISMUTH

SES COMPOSÉS — SON DOSAGE

Historique.

Les derniers alchimistes comptaient sept métaux : l'or, l'argent, le fer, l'étain, le cuivre, le plomb et le vif-argent ; encore, ce dernier, n'étant pas malléable, n'était-il mis au rang des métaux que parce qu'il était regardé comme la source, « la semence » comme on disait alors, de tous les autres.

Ces sept métaux portaient le nom des sept planètes connues à cause de la grande affinité qu'il y avait entre ces métaux et les planètes. C'étaient le Soleil, la Lune, Mars, Jupiter, Vénus, Saturne et Mercure (1). Du bismuth il n'en est point parlé.

Dans son traité : « De natura fossilium, » (1529), Agricola parle le premier, et pour la première fois, d'un minéral auquel il donne le nom de wismuth, plomb cendré, marcassite blanche.

« Le bismuth est une matière métallique, blanche, polie, sulfureuse, ressemblant à l'étain, mais dure, aigre, cassante, disposée en facettes ou écailles luisantes, éclatantes comme de petites glaces, d'où vient son nom » (2).

(1) Il ne sera pas sans intérêt de lire, à propos de cette affinité, les lignes suivantes extraites du cours de chimie de Lémery :

« Les astrologues ont cru que cette correspondance se faisait par le moyen d'une infinité de petits corps qui partent de la planète et du métal, et ils supposent que ces corpuscules qui sortent de l'une et de l'autre, sont figurés, de sorte qu'ils peuvent bien entrer dans les pores de la planète et du métal qui la représente, mais qu'ils ne pourroient pas s'introduire ailleurs, à cause de la figure des pores qui ne se trouve pas disposée à la recevoir, ou bien s'ils s'introduisent dans quelque autre matière que dans la planète ou dans le métal, ils ne peuvent point s'y arrêter et s'y fixer pour servir à la nourriture de la chose, car ils prétendent que le métal est nourri et perfectionné par l'influence qui lui vient de la planète et que la planète reçoit fort précieusement ce qui sort du métal ».

(2) Lémery, cours de chimie.

Telle est la définition du bismuth ou étain de glace donnée par Lémery, qui plus loin qualifie le même corps du nom de demi-métal, de marcassite, comme son devancier Agricola. Ce nom de marcassite est un nom générique, analogue à celui de pépite, et qui s'applique à tous les minerais brillants ; mais, « on appelle le bismuth marcassite par excellence, à cause qu'il surpasse les autres marcassites en beauté » (1).

Nicolas Lémery nous parle d'un bismuth naturel et d'un bismuth artificiel. Ce dernier serait préparé par les Anglais.

« Cette matière a été tirée d'un étain grossier et impur, qu'on trouve dans les mines en Angleterre. Les ouvriers mêlent cet étain avec parties égales de tartre et de salpêtre, ils jettent le mélange peu à peu dans des creusets qu'ils ont fait rougir dans un grand feu, puis la matière étant en fusion, ils la versent dans des mortiers de fer graissés, pour l'y laisser refroidir ; ils séparent ensuite le régule qui est au fond d'avec les scories et ils le lavent bien : c'est l'étain de glace que l'on peut nommer, fort à propos, régule d'étain. Quelques-uns disent que dans l'étain, dont on fait le bismuth, il y a toujours un peu d'arsenic mélangé. On peut faire en France du bismuth avec de l'étain ordinaire, du salpêtre et du tartre, comme j'ai dit ; mais il sera plus blanc que celui d'Angleterre, à cause que l'étain que l'on aura employé sera plus pur que celui que l'on emploie en Angleterre.

.....

« Quelques-uns croient que la matière qui reste du cobaltum, en Allemagne, après qu'on a retiré l'arsenic par sublimation, fournit non-seulement le safre (cobalt fixe) mais le bismuth, et qu'il n'y en a point d'autre. Mais je ne trouve guères d'apparence en ce sentiment, puisqu'outre que le bismuth nous est apporté d'Angleterre, où il ne naît point du cobaltum, si tout l'étain de glace nous venoit du cobaltum, il seroit bien plus rare et bien plus cher qu'il n'est, car on n'en pourroit tirer au plus qu'une quantité bien médiocre ; aujourd'hui on ne doute guères que le cobalt ne fournisse le bismuth.

« On m'a quelquefois apporté, par curiosité, de Suède et d'Allemagne, des petits morceaux d'une matière minérale, de la grosseur d'une noi-

(1) Lémery, cours de chimie.

sette, beaux, luisants, resplendissants, disposés par facettes de couleur rougeâtre, à demi-couverts d'une terre grossière, opaque, grise, qui venoit de la mine dont ils avaient été tirés : on appelloit cette matière, *bismuth naturel* » (1).

Un chimiste de la même époque, M. Pott, de Berlin (1739), prétend qu'il n'y a pas de bismuth artificiel, mais qu'en Allemagne, on l'extrait abondamment de différentes mines de cobalt et d'argent, qui contiennent en même temps du bismuth.

Il est facile de se ranger à l'avis du chimiste allemand, et il est permis de se demander comment Nicolas Lémery, pouvait retrouver dans son *étain de glace artificiel*, dans son *régule d'étain*, les propriétés du bismuth naturel.

On voit de quelles profondes ténèbres était entourée l'histoire du bismuth, au temps de ce chimiste. Plus tard, Stahl et Dufay, ont démontré que le bismuth était un métal particulier.

Geoffroy le Jeune reprend, en 1753, les travaux de ces chimistes, et présente plusieurs mémoires à l'académie. Ces travaux ont pour résultat de faire placer définitivement le bismuth au rang des métaux.

En 1812, John Davy étudie les combinaisons du bismuth avec l'oxygène, le soufre, le chlore, combinaisons que travaillèrent après lui Jacquelin, Stromeyer, R. Schneider, Nicklès ; ces chimistes nous ont fait connaître le bismuth tel que nous le connaissons aujourd'hui. Cependant, à côté de ces savants il faut encore citer Matteucci, qui s'est spécialement occupé des propriétés physiques de ce métal.

De même qu'à l'époque de Lémery et de Pott, il était difficile d'accorder ces chimistes sur la nature du bismuth, de même maintenant, il serait difficile d'en donner une définition capable de satisfaire les chimistes de nos jours. En effet, la plupart des auteurs, suivant l'exemple de leurs devanciers depuis Stahl et Dufay, placent le bismuth auprès du plomb dans les métaux ; d'autres, se basant sur son atomicité, le placent à côté du phosphore dans les métalloïdes. Peut-être, nos arrière-neveux le trouveront-ils mal placé, et le mettront-ils encore ailleurs.

(1) Loc. cit.

MINERAIS

ET MÉTALLURGIE DU BISMUTH

Minerais.

Le bismuth est un métal *relativement* rare ; ses minerais sont assez nombreux, mais peu abondants.

Il se rencontre soit à l'état natif, mêlé à de la gangue, soit à l'état de combinaison ; alors il est uni au soufre, à l'arsenic, au tellure, au carbone, à l'oxygène, au silicium.

1^o Bismuth natif. — Il est blanc, rougeâtre, lamelleux, fragile ; par le clivage on obtient des octaèdres réguliers. Sa densité varie entre 9,02 et 9,7 ; la flamme d'une bougie suffit pour le faire fondre. Les massés lamelleux de bismuth sont engagés dans du quartz-jaspe ; il se trouve aussi en rhomboèdre aigu avec angle de 60° et de 120°.

Le bismuth natif est ordinairement un accessoire des filons des autres substances métalliques. En Bolivie, où on le trouve au sommet du Serrato, il est dans un filon d'argent allié à 0,042 % de tellure ; à Poullaouen, il est engagé dans de la galène ; en Saxe, en Bohême, en Carinthie, en Suède et en Norvège il est allié à de l'argent. Le bismuth natif se rencontre encore à Redruck, Carruck, en Angleterre ; à Buber dans le Hanau dans des filons de cobalt arsenical ; à Wittichen avec le cobalt et l'argent natif.

2^o Tellure de bismuth — Bornite tétradymite. — On trouve sous forme de lames hexagonales, très-polies, éclatantes, flexibles, un tellure de bismuth, combiné à du sulfure du même métal. On n'est point d'accord sur la formule à donner à ce composé bismuthique ; trois

analyses en ont été faites par Wehrle, Berzelius, Damour. En voici les résultats :

	Wehrle.	Berzelius.	Damour.
Bismuth	60	58,30	79,15
Tellure	34,6	36,05	45,93
Soufre	4,8	4,32	3,15
Selenium	traces	»	1,48

Les deux premières analyses conduisent à la formule suivante : $\text{BiTe}^2 + \text{BiS}$, tandis que Damour, en présence des résultats qu'il a obtenus, admet cette formule :



L'échantillon analysé par Damour provient d'une mine du Brésil.

Sous le nom de bolinite ou tetradynite, on connaît un minéral de bismuth auquel on donne cette formule : $\text{Bi}^2\text{Te}^2\text{S}$. Ce minéral aurait pour densité 7,5 à 7,8 ; il fond facilement au chalumeau et est attaqué par l'acide azotique.

3° *Bismuth sulfuré*. — Combiné au soufre, le bismuth a la forme d'aiguilles rhomboïdales ; il a l'aspect métallique et une couleur gris d'acier. Il fond au chalumeau en produisant des gouttelettes incandescentes, recouvrant le charbon d'oxyde jaune de bismuth. Il est soluble dans l'acide azotique et peut être précipité par l'eau de sa solution. La densité du sulfure de bismuth est 6,549.

Ce minéral à l'état de pureté ne se rencontre qu'à Riddarhytta, mélangé à de la cérérite. Suivant l'analyse de Henri Rose, il contient :

Soufre	18,72
Bismuth	80,98

d'où la formule Bi^2S^3 . Il porte le nom de bismuthine.

Celui qui vient de Altenberg, de Johann-Georgenstadt, de Joachimstal, de Bieher, est mélangé de sulfure de plomb et de fer en proportions diverses.

Presque constamment ce minéral est uni à d'autres sulfures métalliques, ceux de plomb, de cuivre, d'antimoine, de fer et d'argent.

Bismuth sulfuré renfermant des sulfures de plomb et de cuivre.
— En Russie, à Ekaterinembourg se trouve un minéral renfermant du plomb et du cuivre; sa composition est la suivante :

Soufre.	41,58
Tellure.	1,32
Bismuth.	43,20
Plomb.	24,32
Cuivre.	12,10
Nickel.	1,58

D'après ces chiffres on a établi la formule $\text{Bi}^2 \text{S}^3 + \text{Pb S} + \text{Cu}^2 \text{S}$.

On donne en minéralogie les noms de *aikinite*, *aciculite*, *nadelerz*, *patrinite*, à un minéral de bismuth sulfuré plombo-cuprifère qui se rencontre en aiguilles d'un gris de plomb, mélangé à de l'or natif, de la malachite, de la galène à Benzof, en Sibérie. Il est incomplètement soluble dans l'acide azotique, fond facilement en donnant une perle avec auréole blanche, jaune sur les bords. Sa densité est 6,1 à 6,8. Sa formule est $\text{Pb}^2 \text{Cu}^2 \text{Bi}^2 \text{S}^6$.

Sulfure de bismuth cuprifère. — Dans le Farnsternberg, aux mines de Menglück et de Daniel on a rencontré un sulfure de bismuth cuprifère dont Klaproth a ainsi établi la composition :

Bismuth	47,24
Cuivre.	34,66
Soufre.	12,58

Soit donc $5 \text{Cu}^2 \text{S} + 2 \text{Bi}^2 \text{S}$. On lui donne le nom de wittichite. Ce minéral qui est d'un gris blanc ne se trouve qu'en masses fibreuses ou en aiguilles cristallines dans les mines de cobalt. Il a été aussi signalé dans les mines de Copraro, au Chili, par MM. Domeyko, et Schneider, dans le Tannembaum, un sulfure naturel correspondant à la formule : $\text{Cu}^2 \text{S} . \text{Bi}^2 \text{S}^3$.

Sulfure de bismuth antimoné plombifère. — L'antimoine et le plomb se trouvent quelquefois combinés au sulfure de bismuth et forment un minéral connu sous le nom de *kobellite*. Il se trouve dans les mines de cobalt, de Huena (Suède). Comme structure et aspect il ressemble au sulfure d'antimoine. Sa composition est la suivante :

Sulfure de plomb.	46,46
— bismuth.	33,18
— antimoine.	42,70
— fer.	4,72
— cuivre.	4,08
Gangue.	4,45

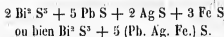
La densité de ce minerai se trouve comprise entre 6,29 et 6,52. On le rencontre aussi quelquefois sous forme de poudre noire.

Sulfure de bismuth uni à du plomb, de l'argent et du fer. — Klaproth nous a laissé l'analyse d'un minerai sulfuré de bismuth qui renferme également des sulfures de plomb, d'argent et de fer.

Voici les résultats de cette analyse :

Soufre.	46,3
Plomb.	33
Bismuth.	27
Argent.	45
Fer.	4,3
Cuivre.	0,9

Ce qui nous conduit à admettre pour formule la suivante :



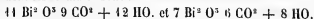
Ce minerai se trouve dans le duché de Bade; il se présente en aiguilles d'une couleur gris de plomb, implanté dans le quartz ou le fluorure de calcium à Schappoch.

Oxysulfure de bismuth. — On donne le nom de karelinite à un minerai de bismuth découvert aux mines de Sawodinks (Altaï). Sa densité est 6,60. C'est une combinaison de sous-sulfure de sous-oxyde.

Sa formule est d'après Rittermann $\text{Bi}^2 \text{ S. Bi}^2 \text{ O}^3.$

4° *Carbonate de bismuth.* — Dans la principauté de Reuss, à Ulcersuth, on a trouvé mélangé à un minerai de fer un corps de forme aciculaire de couleur jaune verdâtre qui n'est que du carbonate de bismuth. Ce minerai porte le nom de *bismuthite* ou d'*agnésite*; sa densité varie de 6,9 à 7,6.

Dans la Caroline, il y a deux variétés d'hydrocarbonate de bismuth naturel dont les formules sont :



Du fer et du tellure sont associés à ces deux minerais.

3° *Silicate de bismuth*. — Uni à la silice, le bismuth forme un minéral qui cristallise en tétraèdres réguliers, chaque face terminée par une pyramide triangulaire ; la cassure en est conchoïdale ; ces cristaux sont bruns et durs, ils ont la composition suivante :

Silice	22,23
Oxyde de bismuth . . .	69,38
Acide phosphorique . .	3,31
Oxyde de fer	2,40
— manganèse.	0,30
Eau et acide fluorique .	4,01

Ce minéral se trouve dans du quartz cristallin, mélangé à du bismuth natif et à du bismuth oxydé, à Schneeberg et à Fricberg. Sa formule serait : $4 (\text{Bi}^2 \text{ O}^3) \cdot 9 (\text{Si}^1 \text{ O}^2)$.

L'acide chlorhydrique le transforme en gelée ; il colore la flamme en vert, donne une perle ayant à sa circonférence une auréole jaune. Sa densité est égale à 6. Il porte le nom d'*eulytine*.

6° *Arséniure de bismuth*. — Dans les mines de Menglück et Adam-Heber, à Schneeberg, on trouve un minéral de bismuth dans lequel ce métal est associé à l'arsenic.

7° *Oxyde de bismuth*. — Ce minéral se rencontre à l'état d'enduits pulvérulents d'un jaune verdâtre ; il fond au chalumeau et se réduit facilement. L'acide nitrique le dissout et l'eau le précipite de sa dissolution ; sa composition est :

Bismuth	89,87
Oxygène	10,13

D'où la formule $\text{Bi}^2 \text{ O}^3$.

Ce minéral qui porte le nom de *bismuthocère* peut être considéré comme une altération de la bismuthine. On le rencontre dans les mines de cobalt et de nickel. Sa densité est égale à 4,36.

En France, Ebelmen a signalé, dans le Jura, un gisement de bismuth

dans une forêt dépendant de la commune de Moret. Mais la mort prématurée de ce chimiste ne lui a pas permis de s'assurer si ce gisement était exploitable.

En Australie, des ouvriers en ouvrant le flanc d'une montagne pour y chercher un filon de cuivre, ont trouvé un filon de bismuth d'une grande richesse. Tout d'ailleurs porte à croire que ce filon n'est pas le seul, et que le travail des mineurs amènera la découverte d'autres filons dans cette contrée.

Les minerais de bismuth sont nombreux; cependant le bismuth natif est presque le seul exploité, bien que l'on tire quelquefois le bismuth du minerai sulfuré, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

Métallurgie du bismuth.

L'extraction du bismuth ne se fait donc que du bismuth natif, ou du bismuth sulfuré. Les autres minerais exploités qui le renferment sont d'abord traités comme minerais de cobalt, et servent ensuite à l'extraction du bismuth.

Avec un métal aussi fusible, et que l'on trouve fréquemment à l'état natif, le traitement métallurgique doit être bien simple. En effet, dans l'origine, on se contentait de creuser une fosse dans laquelle on projetait sur des fagots le minerai pulvérisé, puis on allumait ce fourneau primitif. Le métal fondait et gagnait le fond de la fosse; là il formait un cnlot qui avait à sa partie supérieure toutes les scories dont on le séparait par une seconde fusion.

A ce mode de traitement il faut en joindre un autre non moins primitif. On faisait une rainure dans un tronc d'arbre incliné; la partie inférieure était placée au-dessus d'une fosse, on remplissait la rainure de minerai pulvérisé et de copeaux auxquels on mettait le feu; le bismuth fondait et se déversait dans la fosse.

L'exploitation actuelle des minerais se fait aujourd'hui d'une façon plus en rapport avec l'état de la science. Nous allons décrire la méthode suivie dans l'Evsgeberge saxon, aux environs de Schneeberg, pour l'extraction du bismuth de ses minerais.

Dans un fourneau rectangulaire chauffé au bois, se trouvent cinq tubes en fonte de 1 m. 40 cent. de longueur, inclinés de 20° à 25°, afin de favoriser l'écoulement du bismuth liquéfié ; les tubes sont fermés à la partie supérieure par un obturateur en fonte s'enlevant à volonté ; la partie antérieure est fermée par une plaque d'argile percée d'un trou pour livrer passage au bismuth, qui tombe dans des creusets de fonte contenant un peu de charbon, de manière à réduire l'oxyde formé. Ces creusets sont chauffés par quelques charbons, pour maintenir le bismuth constamment liquide.

On charge dans chaque tube 25 kilogrammes de minerai, de manière à le remplir à moitié de sa hauteur et aux trois quarts de sa longueur ; les tubes sont fermés par les obturateurs et le feu est ensuite réglé de telle sorte, qu'au bout de dix minutes le bismuth commence à couler dans les creusets.

Lorsque la séparation du bismuth devient plus difficile, que le métal coule moins abondamment, on remue le minerai à l'aide d'un ringard ; enfin, au bout d'une demi-heure, l'opération est terminée ; à l'aide de rables en fer, on enlève les résidus contenus dans les tubes pour procéder à une nouvelle charge.

Le bismuth contenu dans les creusets est coulé dans une lingotière en fer par pains de 19 à 20 kilos qui sont livrés au commerce sans nouvelle purification.

Dans les vingt-quatre heures on passe dans le fourneau 3,000 kilos de minerai, donnant un rendement de 200 à 215 kilos de bismuth commercial.

Voici un aperçu de la fabrication annuelle de l'Evgzeberge saxon :

Schneeberg en produit environ.....	4,000 kilos ;
Johann-Georgenstadt et les usines à cobalt de la	
Saxe.....	600

Ce qui fait une moyenne de.....	4,600 kilos
---------------------------------	-------------

pour la production annuelle de l'Europe.

Il y a vingt ans environ le prix moyen du bismuth variait de 4 à 500 francs le quintal. Aujourd'hui il a subi une hausse excessivement considérable et atteint les prix de 4 à 5,000 francs les 100 kilos.

En présence d'un tel état de choses on peut regretter de n'être plus au temps où, avec de l'étain, on pouvait faire du bismuth artificiel.

PURIFICATION DU BISMUTH DU COMMERCE

Le bismuth livré au commerce est loin d'être pur ; nous le trouvons presque toujours uni à du plomb, de l'argent ou de l'arsenic et du soufre. Nous allons indiquer succinctement les moyens de purification, nous réservant pour plus tard de donner les procédés à suivre pour séparer le bismuth des autres métaux.

Pour purifier le bismuth nécessaire à la préparation du sous-nitrate, le codex prescrit de fondre le bismuth commercial avec un vingtième de son poids de nitre, de séparer le culot métallique des scories, et de répéter cette opération une seconde fois. Dans cette opération, on oxyde l'arsenic et le soufre qui passe à l'état de sel et constitue les scories.

Restent encore l'argent et le plomb. Par la coupellation on se débarrassera facilement de l'argent. La coupelle contiendra le plomb et le bismuth ; on la pulvérisera et on la fondra avec deux parties de flux noir, et une de borax vitreux. Le culot est soumis à une seconde opération semblable.

On dissout ce nouveau culot dans l'acide azotique, on sature l'excès d'acide par la potasse, puis la solution est mêlée à 60 ou 80 fois son poids d'eau distillée.

Le précipité est lavé, séché et chauffé avec du charbon de suere dans un creuset de porcelaine ; on obtient alors un culot de bismuth métallique chimiquement pur.

NOTE. — Considérant le prix élevé du bismuth, il ne sera pas sans utilité de connaître le procédé indiqué par M. Balard, pour séparer le bismuth de l'alliage des caractères d'imprimerie qui en renferment à peu près 1,20 %.

Voici la marche à suivre conseillée par ce chimiste :

1° On dissout l'alliage dans l'acide azotique, qui transforme l'étain en acide mélanannique ; celui-ci se précipite ; le précipité est lavé à l'eau distillée, desséché et traité par le charbon qui le réduit et donne l'étain métallique ;

2° Dans les liqueurs on place des lames de plomb, qui précipitent le bismuth ; on dessèche les lames dans un courant de gaz réducteur, et l'on n'a plus qu'à détacher le bismuth des lames de plomb ;

3° Le plomb est précipité à l'état de carbonate par le carbonate de soude, le précipité est desséché et réduit par le charbon.

BISMUTH MÉTALLIQUE

SES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES — SON EMPLOI

Propriétés physiques.

Le bismuth pur, préparé comme nous l'avons dit, est un métal d'un blanc brillant avec un reflet rougeâtre ; il est dur, cassant, facile à réduire en poudre. Il possède une structure lamelleuse, cristallise avec une grande facilité en trémies pyramidales dérivant du cube.

La densité du bismuth à 0°, et à la pression de 760^{mm} est de 9,799 ; mais soumis à des pressions de 50,000, 73,000, 100,000 kilogrammes, la densité diminue en raison directe de la pression et devient pour les chiffres indiqués ci-dessus 9,799, 9,665, 9,556 (Scheerer et Marchand).

Le bismuth soumis à une température de 247° se liquéfie en se condensant d'une façon notable. Chauffé à 30° du pyromètre, il brûle avec une petite flamme bleuâtre ; il répand d'abondantes vapeurs jaunâtres. S'il est à l'abri de l'air il peut distiller. Le courant électrique produit par 600 éléments de Bunsen peut volatiliser le bismuth (Despretz).

Ses conductibilités calorifique et électrique sont beaucoup moins considérables que celles de l'argent ; la première est de 61, celle de l'argent étant 4000, et la seconde 4,8 selon Wiedemann et Franz, 4,49 selon Matthiessen à 44°, celle de l'argent étant 400 à 0°.

Sa chaleur spécifique est 0,3084, son coefficient de dilatation 0,001341.

Si l'on fait passer le courant électrique entre deux pôles de bismuth, le spectre donne une multitude de raies brillantes dans le vert, une raie fine et une raie plus forte dans le rouge, une raie faible dans l'orangé.

Propriétés chimiques

A l'air sec, le bismuth résiste à l'oxydation, mais exposé à l'air humide, il se recouvre d'une couche superficielle d'oxyde continue, non

pulvérulente, qui protège les couches inférieures. Dans l'eau bouillie et distillée, il conserve son éclat; mais si cette eau contient de l'air, l'oxydation se produit.

L'ozone ne l'oxyde que lentement, et le transforme en acide bismuthique. Le bismuth, comme on doit s'y attendre, en voyant le rang qu'il occupe dans les métaux, ne décompose que difficilement l'eau au rouge blanc. A la température ordinaire, et en présence des acides puissants, il ne la décompose pas.

Le chlore, le brôme, l'iode s'unissent directement au bismuth pour former des chlorures, bromures, iodures. Il n'est que très-peu attaqué par l'acide chlorhydrique, pas plus à chaud qu'à froid.

L'acide sulfurique concentré et froid n'attaque pas le bismuth; mais avec élévation de température, il se produit un abondant dégagement de vapeurs d'acide sulfureux. L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent vivement et le dissolvent complètement. Chose remarquable, Andrews nous dit qu'avec de l'acide azotique dont la densité est 1,4, le bismuth est vivement attaqué, et que toute action cesse sitôt qu'on touche le bismuth avec une tige de platine. Cet état passif ne persiste que pendant le temps du contact.

Un mélange de chlorate et de nitrate de potasse, avec élévation de température, attaque vivement le bismuth.

Ce métal est employé dans l'industrie pour la fabrication de nombreux alliages dont nous donnerons plus tard la liste et la composition.

Parmi ses composés, le sous-nitrate est le seul utilisé dans la thérapeutique.

NOTE I. — Pour obtenir les échantillons de bismuth cristallisé que l'on rencontre dans les collections, on doit opérer sur du bismuth parfaitement pur, exempt d'arsenic surtout. On le fait fondre dans un creuset, puis au bout de quelque temps, on perce la surface figée et on renverse le creuset. Tout le bismuth liquide s'écoule, et les parois du creuset restent tapissées de brillants cristaux. Ces derniers, au contact de l'air, se recouvrent d'une légère couche d'oxyde qui leur donne l'aspect irisé qu'on leur connaît.

NOTE II. — D'après Quesneville, la couleur de l'oxyde qui se forme sur le bismuth à la température du rouge, peut aider à s'assurer de la pureté du métal. Si cet oxyde est vert ou jaune d'or, le bismuth est pur; dans l'autre cas, cette couche présente des irisations rouges-violettes ou bleues.

FALSIFICATIONS DU BISMUTH MÉTALLIQUE

Le bismuth métallique est fréquemment falsifié. Son prix élevé en est la raison. Les substances que l'on y ajoute sont le plomb et l'antimoine.

Voici le procédé donné par l'*Union pharmaceutique* pour découvrir ces fraudes, signalées par le même journal :

On traite une petite partie du bismuth soupçonné par l'acide nitrique pur. Si la dissolution est complète, on est certain de ne point avoir d'antimoine.

Si, au contraire, il se dépose une poudre blanche, on est presque certain d'avoir affaire à de l'acide antimonique, provenant de l'antimoine ajouté au bismuth. On s'en assurera en traitant ce dépôt par l'acide sulfurique et soumettant le tout à l'appareil Marsh.

La liqueur primitive, mise à part, servira à la recherche du plomb. A cet effet, on l'additionne d'acide sulfurique ; s'il y a précipité, le bismuth renferme du plomb presque certainement. Pour s'en assurer, on lave le précipité à l'eau acidulée avec l'acide azotique, puis on l'arrose d'une solution d'hydrogène sulfuré : s'il y a coloration, il y a évidemment sophistication par le plomb.

Dans cet essai, il est nécessaire que les liqueurs traitées par l'acide sulfurique contiennent un excès d'acide azotique pour empêcher la précipitation du bismuth.

Le zinc pourrait également se rencontrer dans le bismuth. Pour en déceler la présence, la solution azotique sera traitée par le bi-carbonate de soude en excès, qui précipite le bismuth et laisse le zinc en solution. Les liqueurs sont alors alcalinisées par l'ammoniaque, puis traitées ou par le ferrocyanure de potassium ou par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui donneront un précipité blanc, dans le cas où le bismuth contiendrait du zinc.

COMPOSÉS DU BISMUTH

Les composés du bismuth sont nombreux, aussi nous les divisons en plusieurs groupes :

- 1° Combinaisons du bismuth avec les métalloïdes ;
- 2° Sels de bismuth inorganiques et organiques ;
- 3° Combinaisons du bismuth spécialement organiques ;
- 4° Alliages du bismuth.

COMBINAISONS DU BISMUTH

AVEC LES MÉTALLOÏDES

OXYDES DE BISMUTH

Le bismuth, en se combinant à l'oxygène, forme quatre composés :

Oxydule de bismuth	$\text{Bi}^{\text{I}} \text{O}^{\text{I}}$
Oxyde de bismuth	$\text{Bi}^{\text{II}} \text{O}^{\text{II}}$
Peroxyde de bismuth	$\text{Bi}^{\text{II}} \text{O}^{\text{IV}}$
Acide bismuthique ou plutôt anhydride bismuthique	$\text{Bi}^{\text{II}} \text{O}^{\text{V}}$

Le troisième de ces composés est un oxyde salin que l'on peut regarder comme une combinaison d'acide bismuthique $\text{Bi}^{\text{II}} \text{O}^{\text{V}}$, et de sesquioxyde de bismuth $\text{Bi}^{\text{II}} \text{O}^{\text{III}}$; ce serait alors un bismuthate de bismuth $\text{Bi}^{\text{II}} \text{O}^{\text{V}}, \text{Bi}^{\text{II}} \text{O}^{\text{III}}$

Oxydule de bismuth

La formule de l'oxydule de bismuth est $\text{Bi}^{\text{I}} \text{O}^{\text{I}}$ ou Bi O . On peut procéder de deux façons différentes pour préparer cet oxyde, soit en oxydant le bismuth, soit en réduisant un oxyde supérieur.

Si l'on maintient pendant quelque temps du bismuth métallique au-dessus de son point de fusion, il y aura formation d'une certaine quantité d'oxydule de ce métal. Ce procédé est peu commode et généralement long, aussi préfère-t-on avoir recours au suivant, fond sur la propriété que possède la potasse d'enlever à l'acide stannique tout son oxydule de bismuth.

On dissout dans l'acide chlorhydrique des équivalents égaux de sesquioxyde de bismuth et de protochlorure d'étain. On a, d'autre part, préparé une solution moyennement concentrée de potasse, dans laquelle on verse la solution de sesquioxyde de bismuth et de protochlorure d'étain. On voit alors se former un volumineux précipité brun noir composé d'acide stannique et d'oxydure de bismuth. L'acide stannique s'unit à la potasse et laisse seul le précipité d'oxydure de bismuth, qui, desséché à 100°, prend l'aspect d'une poudre cristalline d'un noir gris.

Cet oxyde passe facilement à un degré supérieur d'oxydation $\text{Bi}^3 \text{O}^5$. Mais sa réduction est très-difficile.

C'est une base peu énergique, par conséquent peu salifiable. Cependant, comme nous l'avons vu, son stannate existe. Pour l'obtenir isolé, on traite de l'azotate de bismuth pulvérisé par une solution étendue de protochlorure d'étain. Il y a formation d'une poudre d'un jaune foncé qui, préparée à froid, peut se conserver dans cet état, mais qui, sous l'action de la chaleur, prend une teinte brune; l'action de l'eau lui fait, du reste, abandonner cet aspect pour la ramener à son premier état.

Cette poudre est insoluble dans l'eau, l'acide acétique, mais soluble dans les acides minéraux. Ces solutions, traitées par la potasse, donnent un précipité noir qui, chauffé à l'air libre, donne du stannate de bismuth dont la formule serait :



Protoxyde de bismuth

Cet oxyde appelé par certains auteurs sesquioxyde de bismuth, par ceux qui donnent le nom de protoxyde à l'oxydure, n'a pas une formule bien établie. Celle qu'on lui donne généralement est la suivante $\text{Bi}^2 \text{O}^3$, mais quelques chimistes le regardent comme formé par la combinaison de un équivalent d'oxygène et un équivalent de bismuth et lui donnent pour formule Bi O . D'autres enfin disent qu'on doit l'écrire de la façon suivante : Bi O^2 .

Quoiqu'il en soit, cet oxyde se présente sous deux états différents, à l'état anhydre et à l'état hydraté, suivant le procédé que l'on aura mis en usage pour le préparer.

Anhydre, c'est une poudre d'un jaune clair, insipide, susceptible de cristalliser par voie ignée; alors sa teinte devient plus foncée: il faut prendre des précautions pour le fondre car le verre qu'il forme alors perce les creusets de terre. Sa densité est 8,2; il est fixe, insoluble dans l'eau; l'hydrogène et le charbon le réduisent assez facilement; les acides puissants le dissolvent aisément; il est aussi attaqué par le soufre et le chlore.

Si l'on traite le protoxyde anhydre de bismuth par de la potasse fondue, il se forme des composés nouveaux peu étudiés, dont on ne connaît point, par conséquent, la constitution exacte, mais qui renferment des quantités assez considérables d'alcali.

Ces corps sont des poudres d'un aspect cristallin et de couleur grisâtre. La formation de bismuthate alcalin et de bismuthate de bismuth est un fait reconnu. Ainsi traitées par l'acide azotique, ces poudres laissent un résidu d'acide bismuthique.

Le protoxyde anhydre de bismuth peut se préparer de diverses façons, soit par oxydation du métal, soit par décomposition du sous-nitrate par la chaleur.

On peut l'obtenir également en le précipitant à chaud de ses sels par un alcali; il se présente alors sous l'aspect cristallin, sous forme d'aiguilles de très-petite dimension.

Combiné à l'eau, il forme un hydrate Bi^3HO^4 . Cet hydrate se produit toutes les fois que l'on traite à froid un de ses sels par un alcali; il se forme un précipité blanc floconneux. Soumis à l'ébullition, il devient anhydre. Il peut amener à l'état d'acide arsénieux et d'acide arsénique le sulfure d'arsenic, et transformer semblablement les autres sulfures en leurs oxydes.

Une particularité de cet oxyde peut être utilisée en chimie analytique. Cet hydrate précipite de leurs dissolutions les sesquioxides de fer, de chrome, d'aluminium, tandis qu'il reste au contraire sans action sur les sels de protoxyde de fer, de zinc, de cuivre, de nickel, de plomb et de cobalt.

Acide bismuthique.

Cet oxyde, de même que le précédent, peut exister à l'état anhydre

ou à l'état hydraté. Dans le premier cas, il prend le nom d'anhydride bismuthique.

L'acide bismuthique hydraté, ou plus simplement l'acide bismuthique, peut se préparer de diverses façons. Dans certains cas on obtient immédiatement l'acide bismuthique, dans d'autres il n'est préparé qu'à l'état de combinaison, de bismuthate de potasse ou de soude; il est facile de l'isoler, de le séparer de sa base; de même l'acide azotique enlève l'oxyde inférieur au bismuthate de bismuth, de même il lui enlève la potasse ou la soude; pour opérer cette séparation, une simple digestion dans l'acide azotique suffira. Pour préparer l'acide bismuthique, on peut utiliser la propriété oxydante du chlore. Dans une solution concentrée bouillante d'hydrate de potasse, on délaye de l'oxyde hydraté de bismuth très-divisé, puis on fait passer un abondant et rapide courant de chlore, on lave à l'acide azotique la poudre rouge qui s'est précipitée, puis à l'eau; en agissant ainsi on la débarrasse de l'hydrate bismuthique et de la potasse qui étaient combinés à l'acide bismuthique, puis on n'a plus qu'à dessécher le produit.

Boettger propose de traiter du sous-nitrate de bismuth par de la soude fondue, de maintenir le tout dans une capsule en agitant continuellement, jusqu'à ce que la coloration brune foncée ou noire de la liqueur indique la fin de l'opération. La poudre qui s'est précipitée est traitée par digestion avec l'acide azotique, puis lavée et desséchée. Avant de traiter le précipité par l'acide azotique, il faudra le laver à l'eau bouillante.

Enfin Biedeker traite par du cyanure de potassium en excès une solution d'azotate de bismuth. On soumet au lavage ordinaire la poudre qui s'est formée et qui est d'un brun foncé. Cet hydrate n'a pas la même composition que ceux obtenus par les méthodes précédentes; il en diffère également par la plus grande difficulté qu'il éprouve à perdre son eau d'hydratation. Ainsi tandis que l'hydrate ordinaire devient anhydre lorsqu'il est soumis à une température de 130°, lui ne le devient qu'à une température de 450°.

Les combinaisons de l'acide bismuthique ont été très-peu étudiées. Arppe a obtenu un bismuthate de potasse en dissolvant l'acide bismuthique dans de la potasse bouillante et en neutralisant convenablement. Jacquelain l'a obtenu en calcinant de la potasse avec du sous-nitrate

de bismuth. Ce bismuthate se présente sous l'aspect d'une poudre rouge.

Anhydride bismuthique.

Lorsqu'il a perdu son eau d'hydratation, l'acide bismuthique se transforme en anhydride, corps tout différent du précédent. Ainsi nous savons que l'acide azotique est sans action sur l'acide bismuthique, puisqu'on l'emploie pour l'isoler de ses combinaisons. Mais au contraire, en agissant sur l'anhydride bismuthique, l'acide azotique est immédiatement décomposé et laisse dégager de l'oxygène à la température de l'ébullition; Arppe prétend qu'il y a formation d'un oxyde intermédiaire qui aurait pour formule $\text{Bi}^4 \text{O}^8$. Cet oxyde est de couleur verte.

L'acide sulfurique concentré est également décomposé par cet anhydride avec dégagement d'oxygène. Avec l'acide chlorhydrique il y a dégagement de chlore, formation d'eau et de perchlorure de bismuth.

Le même anhydride décompose également l'eau oxygénée et passe lui-même à l'état de sesquioxyde.

Les réducteurs ont une vive action sur lui; au contraire il ne subit aucune transformation en présence des alcalis aqueux.

Sous l'influence d'une température peu supérieure à 130° , il perd une partie de son oxygène et se transforme en oxyde intermédiaire $\text{Bi}^3 \text{O}^5$.

Il sera facile de préparer cet anhydride en se rappelant ce que nous avons dit sur les propriétés de l'hydrate. Il suffit de chauffer ce dernier à une température de 130° . Nous avons également vu, dans les propriétés chimiques du bismuth, que sous l'action de l'ozone ce métal, d'après M. Schœnbein, se transforme en anhydride bismuthique.

La formule de cet anhydride est $\text{Bi}^3 \text{O}^5$.

Peroxyde de bismuth.

Pour terminer ce que nous avons à dire sur les oxydes, il nous reste encore à parler du peroxyde de bismuth, du bismuthate de bismuth, encore appelé tetroxyde de bismuth. Ce n'est point la seule combinaison à laquelle donne lieu l'union de l'acide bismuthique avec les oxydes de bismuth. Ces combinaisons ont été d'ailleurs fort peu étudiées; nous ne dirons ici que quelques mots du composé qui a pour formule $\text{Bi}^2 \text{O}^4$.

D'après Frémy, on l'obtient en faisant bouillir à l'air un mélange d'oxyde de bismuth $\text{Bi}^3 \text{O}^3$ et de potasse caustique.

On peut l'obtenir également en faisant passer un courant de chlore dans une solution de potasse caustique tenant de l'oxyde de bismuth en suspension.

D'après Schrader, si la potasse a 1,385 de densité, on obtient un hydrate de l'oxyde intermédiaire, de couleur jaune orangé, ayant pour formule $\text{Bi}^3 \text{H}^2 \text{O}^6$.

Si toutes ces réactions sont poussées jusqu'au bout, on arrive à ne produire que de l'acide bismuthique. Presque toujours, dans ces préparations, on obtient d'autres oxydes intermédiaires. C'est ainsi que Arppe obtint, en saturant de chlore une solution d'azotate ou de chlorure de bismuth et ajoutant ensuite de la potasse, un corps qui, après déshydratation, avait pour formule :



SULFURES DE BISMUTH

Le soufre se combine directement au bismuth et donne naissance à deux composés analogues à l'oxydure et au protoxyde de bismuth. Ce sont :

Le sous-sulfure.	$\text{Bi} \text{S}$
Et le persulfure.	$\text{Bi}^2 \text{S}^3$

Ces sulfures peuvent aussi se trouver combinés au soufre et au chlore et donner naissance à des oxysulfures et à des chorosulfures.

Le mode d'obtention des deux sulfures de bismuth est à peu près le même. La différence consiste dans la proportion des substances qu'il faut mettre en présence.

Sous-sulfure de bismuth

On peut préparer ce sulfure, soit en sulfurant le bismuth, soit en ramenant à un degré moindre de sulfuration le sulfure supérieur $\text{Bi}^2 \text{S}^3$. Ainsi, quand on fond quantité convenable de soufre et de bismuth, on obtient ce produit, de même que lorsqu'on fond un excès de bismuth

avec du persulfure. Dans ce dernier cas, il faut décanner le métal en excès encore en fusion ; le sous-sulfure reste cristallisé en aiguilles. •

Pour l'obtenir par voie humide, on dissout 8 grammes de tartrate de bismuth dans une solution de potasse, puis on ajoute 1 litre $\frac{1}{2}$ d'eau bouillie ; on verse dans le liquide ainsi préparé une solution alcaline renfermant 2 grammes de proto-chlorure d'étain. Il y a formation d'oxydure de bismuth, qui reste en suspension dans la liqueur ; on fait alors arriver un courant d'hydrogène sulfuré, qui transforme en sous-sulfure le précipité d'oxydure. Il ne reste plus qu'à décanner et laver ce corps, qui se présente sous la forme d'une poudre noire.

L'acide chlorhydrique décompose le sous-sulfure en isolant une certaine quantité du métal et en donnant naissance à du bi-chlorure de bismuth et à de l'hydrogène sulfuré.

Sulfure de bismuth

Le sulfure naturel de bismuth est assez répandu. Dans la description des minerais, nous avons vu que ce sulfuré était tantôt tout seul, tantôt allié à d'autres sulfures métalliques.

Pour préparer le sulfure de bismuth $\text{Bi}^3 \text{S}^3$, on fait fondre ensemble et en proportions convenables du soufre et du bismuth.

A l'état hydraté, on l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans du chlorure de bismuth. Mais si l'on dessèche ce dernier à une température de 200° , il devient anhydre.

Ce sulfure n'est pas très-stable ; chauffe à l'abri de l'air, il perd une partie de son soufre ; l'acide chlorhydrique l'attaque en dégagant de l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfurique en laissant dégager de l'acide sulfureux, et l'acide azotique en sépare du soufre.

Le sous-sulfure combiné avec le même oxyde métallique, forme un *oxysulfure*. Cet oxysulfure se rencontre dans la nature et porte le nom de karélinite. Ce corps peut s'obtenir en fondant de l'oxyde de bismuth et du soufre. Cet oxysulfure a une densité de 6,31. Sa formule serait : $(\text{Bi S})^2 \text{Bi}^2 \text{O}^3 + (\text{Bi}^2 \text{S}^2)^2 \text{Bi}^2 \text{O}^3$.

Combiné au chlore, le sulfure de bismuth donne un *chloro-sulfure* dont la formule est $\text{Bi}^3 \text{Cl}^3 2 \text{Bi}^3 \text{S}^3$. Ce composé s'obtient en fondant une partie de soufre avec huit de chlorure de bismuth et d'ammoniaque,

et on lave le produit à l'acide chlorhydrique. Un courant d'hydrogène sulfuré passant sur du chlorure de bismuth ammoniacal donne naissance au même produit. Ce chloro-sulfure se présente sous la forme d'aiguilles blanches cristallines, insolubles dans l'eau et l'acide chlorhydrique non concentré.

M. Schneider a préparé un *iodo-sulfure de bismuth*, en faisant fondre de l'iodure de bismuth et ajoutant autant de sulfure du même métal qu'il en peut dissoudre ; sa formule est :



SÉLÉNIURE DE BISMUTH

Le sélénium, en s'unissant au bismuth, donne un composé analogue au sulfure de bismuth. Ce séléniure a pour formule $\text{Bi}^2 \text{ Se}^3$. On l'obtient comme le sulfure correspondant, en fondant ensemble le sélénium et le bismuth.

Les acides sont sans action sur lui. Cependant il se comporte comme le sulfure en présence de l'acide azotique, c'est-à-dire que le sélénium est chassé de sa combinaison. Là ne se borne point l'analogie qui existe entre ces deux corps ; de même qu'il y a un chloro-sulfure, de même il y a un *chloro-séléniure*, qui s'obtient d'une façon analogue, en ajoutant du séléniure de bismuth à du chlorure de bismuth ammoniacal. Le chloro-séléniure qui se forme est lavé à l'acide chlorhydrique et desséché. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline grise.

TELLURE DE BISMUTH

Ce tellure de bismuth est un produit naturel que nous avons décrit dans les minerais sous le nom de tetradymite.

CHLORURES DE BISMUTH

Nous savons que le chlore, le brome, l'iode, s'unissent directement au bismuth. Les combinaisons du chlore avec le bismuth sont au nombre de trois :

1° Un chlorure	$\text{Bi}^{\text{I}} \text{Cl}^{\text{I}}$
2° Un perchlorure	$\text{Bi}^{\text{II}} \text{Cl}^{\text{II}}$
3° Un chlorure intermédiaire	$\text{Bi}^{\text{III}} \text{Cl}^{\text{I}}$

Chlorure de bismuth

Ce corps se présente sous la forme d'une masse noire cristalline ; il est fixe et se prépare par action directe du chlore sur le bismuth et par déchloruration du chlorure plus élevé.

Ainsi, si l'on fait passer un courant de chlore sur du bismuth chauffé à une température voisine de celle de sa fusion, on obtient du chlorure de bismuth ; de même, en faisant agir sur du perchlorure de bismuth le bismuth métallique, le phosphore, le zinc, l'étain, le mercure, les matières organiques, on arrive au chlorure inférieur.

A une température de 400° le protochlorure de mercure transforme le bismuth métallique en chlorure.

Sous l'action combinée de l'air et de la chaleur, le chlorure de bismuth est décomposé en bismuth métallique et en chlorure supérieur. Il y a également dans ce cas formation d'oxychlorure, ayant pour formule $\text{Bi}^{\text{I}} \text{Cl}^{\text{I}} \text{O}^{\text{I}}$.

Perchlorure de bismuth

Ce perchlorure de bismuth a pour formule $\text{Bi}^{\text{II}} \text{Cl}^{\text{II}}$. Il présente certaines analogies avec le chlorure d'antimoine correspondant. Il forme des chlorures doubles dont les plus importants sont les chlorures de bismuth ammoniacaux, qui servent à la préparation du chloro-sulfure et du chloro-sélénure de bismuth.

Le perchlorure de bismuth s'obtient toutes les fois que l'on soumet le bismuth à une action prolongée du chlore. Comme il est volatil, on le recueille par distillation.

Le bichlorure de mercure et le bismuth mis en contact avec élévation de température, donnent naissance à du perchlorure de bismuth, qui distille. Quand on traite, dans un appareil à distillation, du bismuth par de l'acide chlorhydrique, le même composé se produit ; il se condense dans le récipient sous forme d'une masse blanche cristalline. Il est déliquescent,

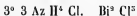
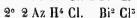
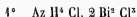
se dissout dans l'acide chlorhydrique, pour donner naissance au chlorure acide. En présence de l'eau, il se transforme en oxychlorure Bi OCl ; il se précipite alors en une poudre blanche, qui change de nature à la calcination à l'air libre; elle perd du chlore, s'unit à une certaine quantité d'oxygène pour devenir un composé mal défini.

On connaît sous le nom de *blanc de perle*, une substance employée aux mêmes usages que le blanc de fard, et qui s'obtient en traitant une solution acide d'azotate de bismuth par une solution de sel marin. Il se précipite une matière blanche en paillettes cristallines très-fines. C'est de l'oxychlorure de bismuth.

Il existe une combinaison du perchlorure avec l'acide chlorhydrique. Ce corps se prend en aiguilles blanches dans l'évaporation du chlorure acide. Sa formule serait :



Les chlorures de bismuth ammoniacaux ont été étudiés par Arppe et Déherain; on en connaît quatre qui ont pour formule



On peut les préparer en soumettant à l'action de la chaleur des solutions acides de bismuth et de chlorure d'ammonium en proportions convenables. Rammelsberg a obtenu le quatrième composé dans les eaux mères qui résultaient de la préparation du troisième.

On peut encore obtenir ces composés, en faisant agir l'acide chlorhydrique sur les composés ammoniés du bismuth. Ces derniers prennent naissance, quand sur du bismuth on fait passer un courant du gaz ammoniac. L'appareil dont on se sert est un appareil à distillation. Dans le réfrigérant, on trouve un produit volatil blanc, qui a pour composition $3 \text{ Az H}^3 \text{ Bi}^2 \text{ Cl}^3$. Dans la cornue reste un produit cristallisable rouge $\text{Az H}^3 2 \text{ Bi}^2 \text{ Cl}^3$, et un autre d'un vert sale, difficile à obtenir complètement isolé, ayant pour formule $2 \text{ Az H}^3 \text{ Bi}^2 \text{ Cl}^3$.

Si l'on fait agir sur ces différents composés l'acide chlorhydrique on aura : 1° un corps cristallisé en lames rhomboïdales, dont la formule est $3 \text{ Az H}^4 \text{ Cl. Bi}^2 \text{ Cl}^3$; 2° une substance déliquescence, cristallisant

en aiguilles, ayant pour composition : $\text{Az H}^4 \text{ Cl. } 2 \text{ Bi}^3 \text{ Cl}^5$; 3^o enfin un corps se présentant sous la forme de lames hexagonales, blanches, renfermant deux équivalents et demi d'eau, et dont la formule est la suivante : $2 \text{ Az H}^4 \text{ Cl. Bi}^3 \text{ Cl}^5$.

Il y a également un chlorure double de bismuth et de potassium $2 \text{ K Cl. Bi}^3 \text{ Cl}^5$; un chlorure double de bismuth et de sodium, correspondant à la formule $2 \text{ Na Cl. Bi}^3 \text{ Cl}^5$, qui sont tous deux décomposés en présence de l'eau. Enfin, il existe un dernier composé de ce genre qui pourrait être considéré comme $3 \text{ Az H}^4 \text{ Cl. Bi}^3 \text{ Cl}^5$, dans lequel un équivalent de Az H^4 aurait été remplacé par K, et qui serait le suivant : $2 \text{ Az H}^4 \text{ Cl. K Cl. Bi}^3 \text{ Cl}^5$. De même que le corps dont il parait dérivé, il cristallise en lames rhomboïdales.

BROMURES DE BISMUTH

Le brôme, en se combinant au bismuth, donne naissance à un perbrômure correspondant au perchlorure, et à un autre corps mal défini, que l'on suppose être un *sous-brômure* $\text{Bi}^3 \text{ Br}^2$, et qui serait obtenu en mélangeant du bismuth à du perbrômure, en telles proportions, que celui-ci se trouve être la moitié de celui contenu dans le perbrômure.

Si dans de l'éther anhydre, mélangé de brôme à volume égal, on projette du bismuth en poudre, que l'on décante et que l'on procède à l'évaporation ménagée, on aura comme résidu du brômure de bismuth $\text{Bi}^3 \text{ Br}^3$.

On obtiendra de même ce composé en faisant passer des vapeurs de brôme sur du bismuth réduit en poudre. Il distille alors un liquide rouge qui se prend en masses cristallines ; ce corps fond à 200° . De même que le perchlorure, le brômure, en présence de l'eau, se transforme d'une manière analogue en *oxybrômure* Bi O Br .

Sous l'action de l'acide azotique, il y a également décomposition.

Il existe des *brômures de bismuth ammoniacaux*, qui se produisent : quand on mélange à la solution concentrée de brômure de bismuth du brômure d'ammonium ; quand on fait agir, sous pression, les deux brômures dissous dans l'alcool ; quand on fait agir le brôme sur du bismuth en poudre, en présence d'une solution concentrée de brômure d'ammonium.

Dans ce cas, le composé a pour formule $\text{Az H}^4 \text{ Br. Bi}^3 \text{ Br}^3 + \text{HO}$.

IODURES DE BISMUTH

Des différents iodures de bismuth, l'un est excessivement peu connu, c'est celui que l'on obtient en fondant du bismuth avec l'iodure supérieur de ce métal. Ce composé renferme plus de 7 % de plus de bismuth que n'en comporte la formule $\text{Bi}^3 \text{I}^2$.

L'iodure important est l'iodure qui a pour formule $\text{Bi}^3 \text{I}^3$, moins à cause de lui-même que pour les nombreux sels doubles qu'il forme en s'unissant au potassium, au sodium, à l'ammonium, au baryum, au calcium, au magnésium et au zinc.

Cet iodure se présente sous forme de lames hexagonales brillantes. Il est volatil, peut se sublimer ; le résidu de la sublimation est un sous-iodure. Comme le bromure et le chlorure correspondants, il est décomposé par l'eau et transformé en oxyiodure, mais cependant, avec cette différence, que ce n'est que sous l'action de l'eau bouillante, car l'eau froide ne l'altère pas ; il en est de même pour l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

Cet iodure prend naissance dans plusieurs cas : ainsi, quand on fait passer des vapeurs d'iode sur du bismuth pulvérisé, mêlé de sable et placé dans un tube chauffé ; de même quand on traite l'azotate neutre de bismuth par de l'iodure de potassium, et que l'on soumet à la distillation le précipité brun qui s'est formé, alors le periodure distille.

D'une façon plus simple, on peut l'obtenir, en soumettant à la distillation un mélange fait avec de l'iode et du bismuth chauffé. Enfin, si l'on traite en quantités convenables du persulfure par de l'iode, soit une molécule du premier pour six du second, par la chaleur, il se sublime et se condense, dans la partie supérieure de l'appareil, de l'iodure de bismuth.

Si l'on traite l'iodure obtenu par l'un de ces procédés par de l'acide iodhydrique, on obtiendra de l'*iodhydrate d'iodure de bismuth*. Par évaporation de la solution, il se déposera des cristaux rhomboédriques de ce sel.

Iodures doubles de bismuth

C'est à Nicklès que l'on doit les travaux sur les iodures doubles de

bismuth. La plus grande analogie règne entre ces derniers et les sels correspondants d'antimoine. Ces iodures doubles sont les suivants :

L'iodure double de bismuth et de potassium, qui s'obtient en traitant une solution d'iodure de potassium par du bismuth et de l'iode. Le nouveau composé se présente sous forme d'aiguilles noires et a la composition indiquée par cette formule : $KI. Bi^2 I^3 + HO$.

En remplaçant l'iodure de potassium par de l'iodure de sodium dans l'opération précédente, on aura des cristaux bruns noirâtres, acquérant par la pulvérisation une couleur rouge. C'est de l'*iodure double de bismuth et de sodium* : $NaI. Bi^2 I^3 + HO$.

Si, dans cette opération, au lieu d'employer le bismuth seul, on emploie un mélange de bismuth et d'antimoine, on aura le corps suivant : $NaI. (Sb Bi) I^3 + 2HO$.

Enfin, si dans la préparation de l'iodure double de bismuth et de sodium, on traite l'iodure de sodium par de l'iodure de bismuth, on aura un second sel double de bismuth et de sodium, qui cristallise en cristaux jaune grenat ayant la forme de prismes rectangulaires et pour formule : $3 NaI. 2Bi^2 I^3 + 12 HO$.

Les *iodures doubles de bismuth et d'ammonium* ou *iodures de bismuth ammoniacaux* sont assez nombreux. Ce sont les suivants :

$AzH^4 I. Bi^2 I^3 + HO$. Cristallisant en aiguilles noires.

$AzH^4 I. (BiSb) I^3 + 2HO$. Cristaux noirs.

$2AzH^4 I. Bi^2 I^3 + 2 \frac{1}{2} HO$. Cristaux rouges.

$2AzH^4 I. Bi^2 Br^2 + 2 \frac{1}{2} HO$. Cristaux dichroïques et déliquescents.

$4AzH^4 I. Bi^2 I^3 + 3HO$. Prismes rectangulaires rouge brun foncé.

L'avant-dernier de ces corps s'obtient en traitant le bismuth par le brôme, en présence d'une solution concentrée d'iodure d'ammonium.

Le premier s'obtient comme le composé potassique analogue, et le dernier comme l'iodure double de sodium et de bismuth ayant pour formule $3NaI. 2Bi^2 I^3 + 12HO$. Cette dernière méthode pourra également être employée pour préparer les autres iodures de cette série.

L'iodure double de bismuth et de baryum se présente sous forme de prismes rouges brillants, perdant leur couleur à 250° , devenant alors noirs. La formule de ce sel est : $BaI^2. Bi^2 I^3 + 9HO$.

L'iodure double de bismuth et de calcium est en petits prismes

rhomboïdaux d'un rouge foncé. Sa composition est : $\text{CaI}^2. \text{Bi}^2\text{I}^2 + 9\text{HO}$.

L'*iodure double de bismuth et de magnésium* ne se dessèche qu'à 175° ; il cristallise en prismes rectangulaires d'un rouge grenat. Il a pour formule : $\text{MgI}^2.2\text{Bi}^2\text{I}^2 + 12\text{HO}$.

Enfin l'*iodure double de bismuth et de zinc* a pour formule : $\text{ZnI}^2. 2\text{Bi}^2\text{I}^2 + 12\text{HO}$.

Nous avons vu que l'eau bouillante décompose l'iodure de bismuth pour donner naissance à de l'*oxyiodure* du même métal. Une longue calcination du même sel, au contact de l'air, donne naissance au même corps. C'est une masse cristalline d'un jaune rouge. A l'abri de l'air, il se sublime ; au contact de l'air et sous l'action d'une température élevée, il se transforme en oxyde. Il est décomposé par les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique ; au contraire, il ne change pas de nature en présence des alcalis caustiques étendus.

Si l'on vient à verser une solution *étendue* d'azotate de bismuth dans une solution d'iodure de potassium, il y a formation d'un oxyiodure dont la formule serait : $4 \text{Bi}^2 \text{I}^2 + 5 \text{Bi}^2 \text{O}^3$.

Si, dans un creuset, on place par couches de l'iode, du soufre et du sulfure de bismuth, que l'on élève la température, il se sublimerait de longues aiguilles d'*iodosulfure de bismuth*. On obtiendrait le même corps en dissolvant du sulfure de bismuth dans de l'iodure de bismuth fondu. Mais l'excès d'iodure devra être chassé par l'acide chlorhydrique étendu.

C'est un corps peu stable ; la potasse à chaud lui enlève l'iode et laisse un oxysulfure. L'acide azotique en sépare de l'iode et du soufre ; l'acide chlorhydrique bouillant produit en agissant sur lui de l'hydrogène sulfuré.

FLUORURE DE BISMUTH

Sa formule n'est pas certainement établie, néanmoins on la représente par la suivante : Bi^2F^2 . C'est une poudre blanche qui se sépare par évaporation d'une solution d'oxyde de bismuth dans l'acide fluorhydrique.

PHOSPHURE DE BISMUTH

C'est un corps peu important qui prend naissance quand on fait tra-

verser par un courant d'hydrogène sulfuré une solution d'un sel de bismuth.

ARSÉNIURE DE BISMUTH

Si, au lieu d'hydrogène phosphoré, on fait passer un courant d'hydrogène arsenié dans la solution bismuthique, on aura de l'arséniure de bismuth, qui se présente sous l'aspect d'une poudre noire insoluble. C'est un composé peu stable.

SELS DE BISMUTH

SELS INORGANIQUES

L'oxyde de bismuth forme des sels nombreux, mais c'est une base faible. Les sels acides sont cristallisables. L'eau les décompose en sous-sels qui se précipitent. Les liqueurs tiennent en dissolution des sels plus acides.

AZOTATES DE BISMUTH

Il y a deux azotates de bismuth, l'un neutre, l'autre basique.

Le premier n'a que fort peu d'importance, il se prépare par action directe de l'acide azotique sur le bismuth. L'attaque est très-vive, il y a élévation de température (1). Pour obtenir le nitrate, on n'a qu'à laisser cristalliser. Il se forme des cristaux prismatiques très-gros. Naturellement ces cristaux sont solubles dans l'acide azotique.

L'eau décompose cette solution quand elle n'est pas trop acide. La chaleur décompose également ce nitrate, en le ramenant vers 100 ou

(1) * Cette prompte et violente effervescence provient de ce que les pores du bismuth étant assez grands, l'acide les pénètre aussitôt qu'il est dessus, et il les écarte avec violence, ce qui s'oppose à son mouvement ; il arrive aussi que le matras s'échauffe tellement qu'on ne peut tenir la main dessus, parce que les pointes du dissolvant se frottent avec beaucoup de force contre le corps solide du bismuth, d'où résulte une chaleur approchant de celle qu'on remarque quand on a frotté longtemps deux corps solides l'un contre l'autre : ajoutez à cela qu'une bonne quantité de parties de feu contenues dans l'esprit de nitre peuvent beaucoup contribuer à cette chaleur. * Lémery (cours de chimie).

450° à l'état de sous-nitrate ; une température plus élevée le décompose complètement et le transforme en oxyde $\text{Bi}^2 \text{O}^3$.

La formule de ce sel est $\text{Bi}^2 \text{O}^3. 3 \text{Az O}^3 + 40 \text{HO}$. Les cristaux que l'on retrouve dans la solution acide renferment 40 équivalents d'eau.

Sous-nitrate de bismuth

Le sous-nitrate de bismuth est certainement le plus important des sels de bismuth. Il n'y a guère que lui seul d'employé en thérapeutique, et encore ce n'est que vers la fin du siècle dernier, 1786. Il passa d'abord pour vénéneux. L'on sait maintenant à quoi s'en tenir sur les effets toxiques du sous-nitrate de bismuth bien préparé. Son seul usage avant Odier, de Genève, était de s'en servir comme fard.

Le sous-nitrate de bismuth autrefois employé devait contenir si nous nous en rapportons à Lémery, une certaine quantité d'oxychlorure. En effet, voici le mode de préparation indiqué par cet auteur ; c'est du reste lui le premier qui en donne le mode de préparation :

« Dissolvez dans un matras une once de poudre grossière de bismuth, avec trois onces d'esprit de nitre ; versez la dissolution dans une terrine bien nette, et jetez dessus cinq ou six livres d'eau de fontaine, en laquelle vous aurez fait fondre auparavant une demi-once de sel marin ; vous verrez qu'il se précipitera au fond une poudre blanche : versez l'eau par inclination, et lavez plusieurs fois ce magistère, puis le faites sécher à l'ombre. » Lémery lui donne le nom de *blanc-d'Espagne*.

Il est vrai que plus loin cet auteur dit que l'on peut faire la précipitation seulement à l'aide de l'eau de fontaine, mais que si l'on se sert de sel, la précipitation est plus exacte, « parce que le sel ébranle et rompt quelques acides que l'eau seule n'avait pas eu la force d'affaiblir en les délayant. »

Voici le mode de préparation inséré dans la dernière édition du Codex :

Bismuth purifié.	200 gr.
* Acide nitrique officinal à 4,42. . .	450
Eau distillée.	150

Mettez l'acide et l'eau dans un matras, et ajoutez-y le métal réduit en poudre grossière, en ayant soin de ne l'introduire que par petites

quantités à la fois, afin d'éviter une action trop vive. Lorsque l'effervescence aura cessé, portez la liqueur à l'ébullition pour que la dissolution soit complète; laissez déposer et décantez; évaporez dans une capsule de porcelaine jusqu'à réduction aux deux tiers et versez le liquide dans 40 ou 50 fois son poids d'eau (1), en agitant continuellement le mélange; il se formera un précipité blanc très-abondant de sous-nitrate de bismuth.

Lorsque ce précipité sera nettement rassemblé au fond du vase, lavez-le à plusieurs reprises par décantation; recueillez-le ensuite sur un filtre, faites-le égoutter et sécher.

Tel est le procédé que l'on devra employer. Pour avoir du sous-nitrate bien blanc on devra laisser le moins possible le produit en contact avec une matière organique, le filtre par exemple, car il se colore assez rapidement à ce contact. Les eaux mères renferment encore un azotate acide non précipité. Il faut saturer jusqu'à réaction alcaline les liqueurs par de l'ammoniaque, recueillir le précipité pour le faire servir à une préparation ultérieure de l'azotate acide.

La théorie de cette préparation est des plus simples. Il y a d'abord formation d'azotate acide $\text{Bi}^{\text{O}^2} 3 \text{AzO}^3$; puis décomposition de ce sel par un excès d'eau. Il se forme alors du sous-nitrate de bismuth.

Les différents produits que l'on obtient dans cette préparation sont de nature tellement différente, que la formule du sous-nitrate de bismuth ne paraît pas fixée. Le Codex, lui-même, ne prend pas la peine de lever les doutes à cet égard et d'accorder entre eux les différents au-

(1) La précipitation de l'azotate de bismuth par l'eau simple ne fut recommandée pour la première fois que dans le Codex qui parut en 1818.

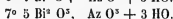
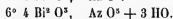
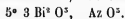
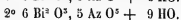
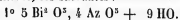
Le Codex précédent, imprimé par arrêt du Parlement de Paris, du 23 juillet 1748, suit la méthode de Lémery. Voici le mode de préparation de cette pharmacopée.

R. Bismuthi	uncias quatuor
Spiritus nitri	uncias sex vel sufficientem quantitatem.
Bismuthum mitte in matralium.	
Affunde spiritum nitri. Absolutè dissolutione.	
R. Aquæ communis	libram unam
Salis marini	uncias duas.
Filtro : affunde dissolutioni bismuthi, fiet precipitatio, cui ut absolvatur adde :	
Aquæ communis	libram unam.

Præcipitato bismutho in pulverem album, liquorem decanta, repetitis ex aquâ parâ lotionibus pulverem edulca, in umbrâ siccandum.

Telle est la dernière formule qui faisait du bismuth un oxychlorure.

teurs d'autant de formules différentes. Ainsi nous trouvons comme formules du sous-nitrate, les suivantes :



La 3^e formule est de Becker, la 4^e de Dulk, la 5^e de Philipps, la 6^e de Dullos. Il n'y a rien d'étonnant dans cette diversité de résultats, car le *modus operandi* peut changer la nature du produit. Outre toutes ces formules il y en a encore d'autres. Cependant certains auteurs paraissent s'arrêter à la suivante :



Il a été proposé, comme on le pense, bien des modifications au procédé du Codex.

Ainsi, on fait une dissolution d'azotate acide cristallisé dans de l'acide azotique à 1/10^e, de telle façon que 1^{re} de la solution renferme un gr. d'azotate acide. On étend cette liqueur de 12 fois 1/2 son poids d'eau. Le précipité est recueilli et lavé. L'eau mère est traitée par du carbonate de magnésie. On prend 28 de ce dernier corps pour 100 d'azotate employé et l'on a un nouveau précipité différent du premier. Tel est le procédé indiqué par Beechamps et Saint-Pierre.

De Smedt traite la solution acide à deux reprises différentes par de l'alcool (160 gr. en deux fois pour 120 de métal). Il fait évaporer la solution jusqu'à siccité et la fait reprendre par deux litres d'eau distillée.

Le sous-nitrate de bismuth est encore connu sous les noms de magistère de bismuth, blanc de fard, blanc de perles, oxyde blanc de bismuth. C'est une poudre blanche insipide et inodore, insoluble dans l'eau. Cependant, avec le temps, sous l'action de cet agent, il perd de son acide ; il perd la moitié de son eau à 100^e.

Falsifications du sous-nitrate de bismuth

Nous ferons connaître les principales falsifications de ce produit,

avec les moyens de les reconnaître. A côté des produits de falsification, il faut aussi placer les substances étrangères qui s'y trouvent par suite de préparation défectueuse, l'arsenic, par exemple. Le procédé à suivre pour y retrouver ce corps est très-simple : on traite le nitrate par de l'acide sulfurique, on étend d'eau, on filtre, et, au moyen de l'appareil de Marsh, on s'assure de l'absence ou de la présence de l'arsenic. On peut encore plus simplement chauffer un mélange d'azotate et de sel suspecté ; l'odeur caractéristique du cacodyle indiquera la présence de la substance toxique.

On peut rencontrer du carbonate de chaux ou de plomb. La présence de ces deux sels est facilement mise en évidence ; on traite le sous-sel par l'acide acétique ; s'il n'y a point d'effervescence, il n'y a point de carbonate ; dans le cas contraire, on étend d'eau et on filtre. Les réactifs de la chaux et du plomb, l'oxalate d'ammoniaque et l'iodure de potassium, décèlent la présence de ces corps.

On falsifie quelquefois le sous-nitrate avec du sulfate de chaux ; alors le mélange chauffé avec du charbon, à l'aide du chalumeau, colore une pièce d'argent humide en brun. Le résidu traité par de l'acide acétique et filtré, les liqueurs traitées par l'oxalate d'ammoniaque donnent un précipité d'oxalate de chaux.

On a rencontré de la fécule dans le sous-nitrate, rien n'est plus facile que de l'y découvrir : l'eau iodée, par exemple, pourra être employée avec avantage.

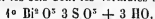
L'une des sophistications les plus nombreuses de ce sel est celle par le phosphate de chaux. Nous allons indiquer le procédé de M. Lepage, de Gisors, qui est évidemment le plus simple et le meilleur : on humecte le produit suspect avec un peu d'acide sulfurique, on reprend par l'eau distillée. Dans cette opération, le phosphate basique a été en partie transformé en phosphate acide soluble qui passe dans les liqueurs. Celles-ci sont traitées par l'ammoniaque, qui précipite le phosphate de chaux. Ce précipité est enfin repris après lévigation par une solution d'acide citrique, puis les nouvelles liqueurs traitées par de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque, qui précipitent la chaux à l'état d'oxalate.

Nous indiquerons plus loin un procédé assez rapide que nous avons

imaginé pour se rendre compte de la valeur d'un sous-nitrate de bismuth.

SULFATES DE BISMUTH

Les sulfates de bismuth sont au nombre de trois, un sel neutre et deux basiques; ce sont les sels dont les formules suivent :



Le premier, qui sert à obtenir tous les autres, se prépare par action directe de l'acide sulfurique sur le bismuth métallique, ou en faisant agir le même acide sur l'oxyde de bismuth $\text{Bi}^2 \text{O}^3$. Il est soluble dans l'acide sulfurique étendu, insoluble dans l'eau. La solution sulfurique évaporée laisse des aiguilles blanches que l'on croit être le second de ces sulfates, qui peut encore s'obtenir en traitant l'azotate acide par l'acide sulfurique.

L'eau, en décomposant les deux sels précédents, donne naissance au troisième de ces sels, qui alors est une poudre blanche. La calcination ménagée, c'est-à-dire jusqu'à apparition de coloration jaunâtre, des deux sels précédents, donne également naissance au troisième, qui reprend sa couleur blanche par le refroidissement. Heintz, en traitant une solution nitrique d'azotate de bismuth par du sulfate de potasse; a obtenu un précipité cristallin de sulfate double de bismuth et de potassium, $\text{Bi}^2 \text{O}^3 \ 3 \text{S O}^3 + (\text{K S O}^4)^3$.

Il existerait aussi, d'après le même auteur, un sel analogue pour le second sulfate de bismuth $\text{Bi}^2 \text{O}^3 \ 2 \text{S O}^3 + (\text{K S O}^4)^3$.

SULFITE DE BISMUTH

Sel peu important, peu stable; il perd facilement son acide. C'est un précipité insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide sulfureux.

CHLORATE ET BROMATE DE BISMUTH

Ces deux sels sont peu connus. Leur peu de stabilité d'ailleurs ne peut guère permettre de les étudier. Aussi leur formule ne peut-elle exister qu'à l'état d'hypothèse. On la suppose comme suit: $\text{Bi}^2 \text{O}^3 \ 3 \text{Cl O}^3$

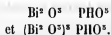
et $\text{Bi}^2 \text{O}^3 \ 3 \text{Bi} \text{O}^2$. Si l'on veut évaporer une solution de ces sels, on les décompose. Il se forme de l'acide bismuthique.

IODATE DE BISMUTH

L'iodate se présente sous forme d'une poudre blanche insoluble, ne renfermant point d'eau d'hydratation. Sa formule est analogue à celles des deux sels précédents, $\text{Bi}^2 \text{O}^3 \ 3 \text{IO}^3$.

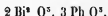
PHOSPHATES DE BISMUTH

Ces corps ont été peu étudiés. Wensel les a obtenus en faisant digérer de l'oxyde de bismuth dans de l'acide phosphorique; il se forme deux corps, l'un cristallin, l'autre amorphe. Le premier est le phosphate acide, tandis que le second est probablement du phosphate neutre. Leurs formules sont :



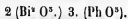
Il y a aussi un pyrophosphate que l'on obtient par double décomposition en traitant une solution de pyrophosphate de soude par de l'azotate de bismuth; le pyrophosphate de bismuth se précipite sous forme d'une poudre blanche soluble dans un excès de réactif, selon Srameyer, et insoluble, suivant Passerini. Les acides chlorhydrique et azotique le dissolvent, tandis que l'acide acétique n'a point d'action sur lui.

Sa formule serait :



PHOSPHITE DE BISMUTH

C'est une poudre blanche insoluble, obtenue par le mélange de deux solutions, l'une de phosphite alcalin, l'autre d'azotate de bismuth. Berzelius lui donne la formule :

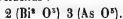


Comme on le voit, cette formule est celle du pyrophosphite.

ARSENIATE DE BISMUTH

L'arséniate de bismuth est insoluble dans l'eau et l'acide azotique;

l'acide chlorhydrique, au contraire, le dissout; il est peu fusible. Sa formule serait, d'après Berzelius :



Les *sulfarséniates de bismuth* sont obtenus par double décomposition. On traite les solutions salines de bismuth par un sulfarséniate alcalin. Il se précipite une poudre brune soluble dans un excès de réactif. Le sulfarséniate a pour formule :



Le *sulfarsénite* du même métal s'obtient de la même façon; le précipité est brun; desséché, il est noir. A une haute température, il laisse un corps cristallin contenant du soufre et de l'arsenic.

BORATE DE BISMUTH

Le borate de bismuth est une poudre blanche insoluble dans l'eau, obtenue par double décomposition. Ce corps n'a pas été étudié.

CARBONATE DE BISMUTH

Le carbonate de bismuth peut devenir un sel important. Le docteur Hannon a proposé de substituer son emploi à celui de l'azotate; s'appuyant sur ce que, dans les intestins, le carbonate et le sous-azotate sont décomposés par le gaz sulfhydrique, et que l'acide carbonique éliminé ne produit pas d'action excitante, il préfère le carbonate au sous-nitrate.

Le carbonate de bismuth peut aussi avoir une composition plus constante; il s'obtient par double décomposition en traitant une solution de carbonate de soude par de l'azotate de bismuth; c'est une poudre blanche qui ne se modifie point par l'ébullition. La chaleur lui enlève son anhydride carbonique. Sa formule est :



Il y a deux variétés d'hydrocarbonate de bismuth naturel, dont nous avons parlé dans la minéralogie du bismuth.

Le *sulfocarbonate de bismuth* s'obtient par double décomposition; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès de sulfocarbonate alcalin. Sa formule est :



~~BORATE DE BISMUTH~~

~~C'est une composition insoluble dans l'eau.~~

CHROMATE DE BISMUTH

Quand, dans une solution d'un sel bismuthique, on verse un chromate alcalin, on obtient un précipité jaune de chromate de bismuth, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide azotique étendu. Ce sel a été employé pour le dosage du bismuth par Pearson, qui a établi sa formule :



MOLYBDATE DE BISMUTH

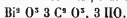
Ce molybdate de bismuth est une poudre jaune clair soluble dans l'acide sulfurique azotique. Il a pour formule: $\text{Bi}^3 \text{O}^3 \cdot 3 (\text{MoO}^3)$.

Le Sulfo-Molybdate de bismuth forme un précipité d'un brun foncé.

SELS ORGANIQUES

OXALATES DE BISMUTH

Il y a deux oxalates, l'un neutre et l'autre basique. Le premier s'obtient en traitant l'oxyde $\text{Bi}^3 \text{O}^3$ par l'acide oxalique. Ce sel peut cristalliser. Ses cristaux sont incolores ; leur formule est :



Ses cristaux, traités par l'eau bouillante, donnent du *sous-oxalate de bismuth*. Ce sel peut cristalliser, il est à peu près insoluble dans l'acide chlorhydrique, et tout-à-fait dans l'acide azotique.

ACÉTATE DE BISMUTH

Cet acétate s'obtient à l'état cristallisé, en traitant une solution chaude d'azotate neutre de bismuth par une solution également chaude d'acétate de potasse. Le sel se dépose par refroidissement.

TARTRATE DE BISMUTH

Si l'on verse une solution d'acide tartrique dans une solution chaude

d'azotate neutre de bismuth, que l'on abandonne le tout au repos, il se dépose au bout de quelque temps une masse cristalline de tartrate de bismuth $(\text{Bi}^{\text{+}} \text{O}^{\text{-}})^{\text{+}} 3 \text{C}^{\text{+}} \text{H}^{\text{+}} \text{O}^{\text{-}}_{10}$, 42 HO. On lave ce sel avec une solution d'acide tartrique et on le dessèche.

Il existe également une combinaison de bismuth analogue aux émétiques desséchés à 222°. Sa formule serait donc $\text{KO Bi}^{\text{+}} \text{O}^{\text{-}} \text{C}^{\text{+}} \text{H}^{\text{+}} \text{O}^{\text{-}}_{\text{+}}$.

Ce corps prend naissance quand on fait bouillir une solution de bitartrate de potasse avec de l'oxyde de bismuth. Les liqueurs sont filtrées, abandonnées au repos, et le composé bismuthique se dépose.

SOUS-LACTATES DE BISMUTH

Il existe quatre variétés de sous-lactates de bismuth. En traitant du carbonate ou de l'oxyde de bismuth par de l'acide lactique, on obtient des cristaux de sous-lactate

Le sulfate de bismuth, traité par du lactate de baryte, donne un sous-lactate de bismuth insoluble.

En mélangeant deux dissolutions chaudes de nitrate de bismuth et de lactate de soude, on obtient une poudre cristalline de sous-lactate bismuthique. Si au lieu de prendre les deux dissolutions précédentes bouillantes on les mélange à froid, qu'on reprenne le précipité par une petite quantité d'eau, le sous-lactate de bismuth se dépose en plaques cristallines; la composition de ce dernier sel, n'est pas identique avec celle du premier.

COMPOSÉS ORGANIQUES DU BISMUTH

On sait que si l'on fait agir du zinc métallique, ou mieux l'alliage de zinc et de sodium sur de l'iodure d'éthyle, on a du zinc éthylo, $\text{C}^{\text{+}} \text{H}^{\text{+}} \text{Zn}$.

De même, si dans des conditions semblables on fait agir du bismuth au lieu de zinc, on aura du bismuthéthyle.

Le bismuth, en se combinant au radical éthylo forme deux combinaisons, l'une, dans laquelle il y a trois équivalents d'éthyle, l'autre, dans laquelle il n'y en a qu'un seul.

Il existe aussi un composé intermédiaire qui serait du sesquibismuthéthyle, $(\text{C}^{\text{+}} \text{H}^{\text{+}})^{\text{+}} \text{Bi}^{\text{+}}$.

Bismuthtriéthyle

Le bismuthtriéthyle est liquide, d'une odeur fort désagréable; sa couleur est ordinairement d'un jaune pâle, mais il est souvent aussi incolore, sa densité est 1.82. L'air l'altère rapidement; en effet, il répand des vapeurs jaunâtres et s'enflamme en produisant de l'oxyde de bismuth. Mais si le liquide est divisé, que l'évaporation soit rapide, qu'il soit par exemple répandu sur du coton ou du papier à filtrer, l'action est beaucoup plus vive.

L'acide azotique décompose ce corps avec explosion. Au contact du chlore et du brôme, il brûle et laisse un dépôt de charbon.

Il n'est pas soluble dans l'eau, l'est peu dans l'éther, mais beaucoup plus dans l'alcool absolu. Son point d'ébullition est 50°. A cette température, il y a décomposition, le bismuth se dépose, il se dégage des hydrocarbures. Vers 160°, point auquel on arrive en continuant l'opération, il y a une vive explosion qui brise tout.

Le bismuthtriéthyle en solution alcoolique ou étherée, se décompose. Il y a formation d'hydrate de bismuth et d'alcool. L'eau qui surnage, traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, donne un précipité de sulfo-bismuthate de bismuthtriéthyle.

Le même précipité se produit quand on mélange une solution alcoolique de brôme à une autre de bismuthtriéthyle; il y a d'abord formation de bromure de bismuth, et les liqueurs filtrées, traitées par l'acide sulfhydrique, donnent ce sulfo-bismuthate.

Le nitrate d'argent, dans une solution alcoolique de bismuthtriéthyle, laisse déposer de l'argent métallique. La liqueur surnageant, évaporée à une douce chaleur, donne du sous-nitrate de bismuth.

Le bismuthtriéthyle se dissout dans l'acide azotique étendu; il y a dégagement de deutoxyde d'azote. Cette solution, mélangée à une solution de bichlorure de mercure détermine la précipitation de calomel.

Quand on verse une solution alcoolique de sublimé dans une également alcoolique de bismuthtriéthyle, aiguisée d'acide chlorhydrique, il ne se produit rien d'abord. Mais peu à peu il se forme un précipité volumineux, disparaissant par élévation de température; il y a dans ce cas formation de deux chlorures, celui de mercuretriéthyle et de bismuthéthyle.

L'iode agit également sur le bismuthtriéthyle. Quand on en ajoute à une solution alcoolique de ce composé, il y a un précipité. Ce dernier séparé, les liqueurs sont portées à 40°; il s'en sépare une huile rouge, et dans la liqueur surnageante se forment de nombreuses aiguilles rouges solubles dans l'alcool et l'éther. Suivant M. Dunhaupt, ce serait une combinaison de bismuth avec l'iodure de sesquibismuthéthyle.

Si l'on fait bouillir une solution alcoolique de bismuthtriéthyle avec du soufre, il se dépose du sulfure de bismuth et il y a formation de sulfure d'éthyle.

L'hydrogène sulfuré agit différemment sur ce composé, suivant qu'il est en solution étherée ou alcoolique. Si l'on traite une solution étherée de bismuthtriéthyle par de l'hydrogène sulfuré, au bout de quelque temps il se dépose des cristaux de sulfure de bismuth. Mais si l'on fait passer le courant d'acide sulfhydrique dans une solution alcoolique de bismuthtriéthyle il y a formation de sulfobismuthate triéthyle.

La préparation de ce composé est assez longue: on met dans de petits ballons munis de tubes à distillation de l'alliage de bismuth et de sodium pulvérisé, on ajoute vivement de l'iodure d'éthyle. Quand la réaction qui est assez vive est terminée on verse dans les petits ballons de l'eau privée d'air qui dissout l'iodure de sodium formé. Tous les petits ballons sont débarrassés de cette solution. Les résidus qui se trouvent au fond sont réunis dans un grand ballon rempli d'acide carbonique. On traite par l'éther, qui, comme nous l'avons vu, dissout le bismuthtriéthyle; on ajoute à cette solution de l'eau privée d'air et on soumet à la distillation. Le bismuthtriéthyle dont la densité est 4,82 forme une couche au-dessous de l'eau qu'on y a ajoutée; comme on le voit, il faut surtout, dans cette opération, éviter le contact de l'air.

La formule du bismuthéthyle est $C^4 H^8 Bi$. Ce corps correspond au zincéthyle; il forme de nombreux sels qui sont cause de son importance. Ces sels sont le chlorure, l'iodure, l'oxyde, le sulfure, le sulfate et l'azotate de bismuthéthyle.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que dans l'action du bichlorure de mercure sur la solution alcoolique de bismuthtriéthyle, il se produisait du *chlorure de bismuthéthyle* ($C^4 H^8 Bi. Cl^2$). Cette solution évaporée, il se sépare de petits cristaux blancs de chlorure.

Ces cristaux sont décomposés par l'eau, mais seulement en partie.

La liqueur surnageante, traitée par un iodure alcalin, donnera de l'*iodure de bismuthéthyle* ($C^4 H^5 Bi. I^2$), qui se sépare en paillettes hexagonales, solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'éther.

Si l'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution du composé précédent on aura un précipité brun de *sulfure de bismuthéthyle*, qui desséché dans le vide se transforme en sulfure de bismuth.

La même solution d'iodure de bismuthéthyle, traitée par de la potasse, donne un précipité jaune d'*oxyde de bismuthéthyle* $C^4 H^5 Bi. O$, soluble dans un excès de réactif. Pour l'obtenir isolé, on le lave rapidement à l'alcool. Au contact de l'air il prend immédiatement feu.

La solution alcoolique d'iodure de bismuthéthyle, traitée par du sulfate d'argent en quantité exactement convenable, laisse en solution du *sulfate de bismuthéthyle*.

L'*azotate de bismuthéthyle* s'obtient d'une façon analogue, en traitant une solution alcoolique d'iodure de bismuthéthyle par de l'azotate d'argent en prenant les mêmes précautions que précédemment pour les quantités à mettre en présence; on filtre, on évapore dans le vide. La liqueur devient visqueuse et laisse déposer des cristaux d'azotate de bismuthéthyle. Ce sel a une saveur métallique et une odeur d'acide butyrique. Il est soluble dans l'eau; il se décompose avec production de chaleur et de lumière à une assez basse température. Sa solution aqueuse évaporée laisse déposer du sous-nitrate de bismuth. Il a pour formule $C^4 H^5 Bi O. Az O^5$.

Il est encore un composé organique du bismuth, dont nous allons parler avant de terminer ce chapitre, c'est l'*éther bromo-bismuthique*.

Si l'on chauffe en vase clos à 400° du bromure de bismuth avec de l'éther anhydre, le bromure métallique s'y dissout. Le liquide se partage en deux couches, dont l'inférieure tient en dissolution une combinaison d'éther et de bromure de bismuth, l'éther bromo-bismuthique. Par évaporation dans le vide, cet éther se sépare sous la forme de cristaux. Ce sont des prismes rhomboïdaux. Leur formule est :



Le chlorure de bismuth donne un composé analogue; il n'en est pas de même pour l'iodure.

ALLIAGES DU BISMUTH

Le bismuth s'allie facilement aux autres métaux. Il fait partie d'un assez grand nombre d'alliages. Il en augmente en général la fusibilité.

Nous allons passer en revue les principaux alliages et donner leur composition.

Alliages de bismuth et de potassium

Pour obtenir cet alliage, on calcine du bismuth avec de la crème de tartre dans la proportion de 20 pour 16. Le culot que l'on trouve au fond du creuset est métallique et à cassure lamelleuse; il est cassant et par conséquent facile à réduire en poudre.

La préparation de l'alliage de *bismuth et de sodium* est analogue à la précédente préparation. Quand il se solidifie, il y a une dilatation assez considérable.

L'alliage de *bismuth et tungstène* est brun, poreux et cassant.

En s'alliant avec l'*antimoine*, le bismuth forme un alliage qui, comme lui, se dilate au moment de sa solidification.

L'*amalgame de bismuth* est liquide. Si l'amalgame est fait à chaud avec poids égaux des deux métaux, on trouve après le refroidissement des cristaux octaédriques qui sont ou du bismuth libre ou de l'amalgame.

Avec le *cuivre*, il forme un alliage rouge, pâle et cassant. Sont également cassants les alliages de bismuth avec l'*or*, l'*argent*, le *platine*, le *rhodium*, le *palladium*.

Nous allons donner les formules des alliages employés dans l'industrie, dans la composition desquels entre le bismuth.

Caractères d'imprimerie

Cuivre	4,62
Plomb	57,80
Antimoine	47,34
Etain	44,56
Nickel	4,62
Cobalt	2,90
Bismuth	4,16

Amalgame pour étamer les globes de verre

Bismuth	80
Mercure	20

Voici une certaine quantité d'alliages contenant du cuivre et de l'étain :

	Cuivre.	Etain.	Zinc.	Bismuth.	Anti-moine.
Métal blanc d'Alger n° 1	2.40	97.30	» » » »	0.60	» » » »
— n° 2	2.40	97. » »	» » » »	0.60	» » » »
Étamage du fer	5.10	76.90	40.30	7.70	» » » »
Pewter en feuilles	4.80	89.30	» » » »	4.80	7.60
—	6.80	84.70	» » » »	6.80	4.70
Tutania d'Engstronn	3.50	88.50	» » » »	0.90	7.40

Enfin, en s'alliant au plomb, à l'étain on a les alliages fusibles. Nous donnons ces formules, et en outre celles de quelques autres alliages employés dans les arts et renfermant également du plomb :

	Bismuth.	Plomb.	Etain.	miu.	cad.	Mer.	Anti-moine.
Alliages fusibles de Newton	8	5	3	»	»	»	»
— de Darcet	2	4	4	»	»	»	»
— —	5	2	3	»	»	»	»
— de Rose	420	236	207	»	»	»	»
— de Wood	8	2	2	2	»	»	»
— —	45	8	4	3	»	»	»
Soudure de bismuth	4	4	4	»	»	»	»
Rouleau pour apprêter les tissus	4	2	3	»	»	»	»
Métal pour clichés de rouleau à la Perrotine	4	4	4	»	»	»	»
Amalgame pour les miroirs courbes	4	4	4	»	9	»	»
Injection pour les préparations anatomiques	42	4	7	»	20	»	»
Métal de la reine	4	4	9	»	»	»	4
Métal pour clichés de rouleau à la Perrotine n° 2	9	32.5	48	»	»	»	40.5

Le premier de ces alliages fusibles fond à $94^{\circ} 5$; le 2^e à 93° , le 3^e à $91^{\circ} 6$, le 5^e à 71° et le 6^e à 60° .

Ces alliages ont donc un point de fusion inférieur à la température de l'ébullition de l'eau. C'est ce qui avait conduit à les utiliser comme soupapes de sûreté dans les machines à vapeur. En faisant varier la quantité de bismuth, on fait varier le point de fusion de ces alliages. On en fabriquait donc des plaques ou rondelles fondant à des températures déterminées, et à l'aide de ces plaques, on fermait une ouverture pratiquée sur les chaudières des machines à vapeur à haute pression. La composition de ces plaques était telle que l'alliage devait fondre un peu au-dessus de la température correspondant au maximum de tension que la vapeur ne devait point passer. On croyait ainsi conjurer les accidents.

On ne tarda pas à s'apercevoir de la non valeur de cette mesure de sûreté. En effet, l'alliage maintenu longtemps à une température voisine de son point de fusion, subissait une espèce de liquation qui en faisait séparer un alliage plus fusible, de telle sorte que l'alliage qui restait avait un point de fusion de beaucoup supérieur quelquefois à l'alliage primitif. C'est ce qui fait que l'on a vite renoncé à ce procédé.

CARACTÈRES DES SELS DE BISMUTH

Les sels de bismuth sont à base de protoxyde de bismuth $\text{Bi}^{\circ} \text{O}^{\circ}$.

Les sels normaux possèdent une réaction acide; ils sont solubles, incolores quand l'acide l'est. L'eau les précipite à l'état de sous-sels, mais la précipitation peut ne pas avoir lieu, s'il y a en présence des acides chlorhydrique, sulfurique, azotique, acétique. L'acide tartrique n'empêche point la précipitation, ce qui différencie ses sels des combinaisons antimonées.

Les réactions des sels de bismuth sont les suivantes :

La *potasse* y produit un précipité blanc d'hydrate de bismuth insoluble dans un excès de réactif, ainsi que dans l'acide tartrique.

Le précipité devient cristallin et anhydre par l'ébullition.

La *soude* et l'*ammoniaque* donnent lieu aux mêmes réactions.

Le *carbonate neutre de potasse* ou de *soude* donnent un précipité blanc de carbonate de bismuth, insoluble dans un excès de réactif.

Le bi-carbonate de potasse ou de soude donnent les mêmes résultats, mais en plus un dégagement d'acide carbonique.

Les carbonates alcalino-terreux décomposent complètement les solutions de sels bismuthiques en précipitant le bismuth à l'état de carbonate.

Le cyanure de potassium produit un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif, mais soluble dans les acides.

Le carbonate d'ammoniaque donne les mêmes résultats que le carbonate de potasse.

Le phosphate de soude produit un précipité blanc de phosphate de bismuth, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans les acides.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc de ferrocyanure de bismuth, insoluble dans l'acide chlorhydrique,

Le ferricyanure de potassium donne naissance à un précipité de ferri-cyanure de bismuth, qui est d'un jaune sale et soluble dans l'acide chlorhydrique.

La noix de Galle donne un précipité jaune orangé.

Les sulfures alcalins forment un précipité noir de sulfure de bismuth, qui, pour de petites quantités de métal cherché, est brun foncé, et dans les deux cas insoluble dans un excès de précipitant.

L'hydrogène sulfuré, dans les solutions salines de bismuth, donne un précipité insoluble, noir quand le métal y est en grande quantité, brun-noirâtre dans l'autre cas. Ce précipité est insoluble dans les sulfures alcalins et dans les acides étendus. Les composés du bismuth, insolubles, tenus en suspension dans l'eau, sont également transformés en sulfures par l'acide sulfhydrique.

Le chromate de potasse donne un précipité jaune cristallin de chromate de bismuth soluble dans l'acide nitrique étendu.

Les iodates alcalins forment un précipité insoluble dans l'acide acétique. Ce précipité est anhydre.

Une dissolution d'iodure de potassium produit, avec les sels de bismuth, un précipité brun d'iodure de ce métal, soluble dans un excès de précipitant.

Dans les dissolutions salines de bismuth, même additionnées d'eau, jusqu'à ce qu'elles soient opalines, le zinc précipite le bismuth à l'état métallique.

On peut également reconnaître les sels de bismuth au chalumeau ; ceux-ci, mélangés à de la soude, chauffés par la flamme réductrice, sont facilement réduits. Au milieu de la perle se trouve le globule métallique. En même temps, une efflorescence recouvre le charbon. Sa couleur est jaune orangé à chaud, et devient jaune clair par le refroidissement. Quand on y fait arriver la flamme intérieure, elle disparaît sans colorer la lumière, ce qui la distingue des sels de plomb.

Avec le borax, sur un fil de platine, la perle est jaune à chaud, et devient incolore à froid. Si la quantité de bismuth est considérable, à chaud la perle est jaune orangé, et à froid jaune clair. Elle devient grise par la flamme intérieure et sur le charbon.

Avec le sel de phosphore et sur le platine, la perle est claire, incolore pour une petite quantité de bismuth ; mais si la quantité est notable, la perle est jaune pendant qu'elle est chaude. Si on prolonge l'insufflation, elle devient émaillée. Si la quantité de bismuth est encore plus considérable, la perle prend d'elle-même la couleur blanche d'émail après refroidissement.

Dans la flamme réductrice et sur le charbon, après addition d'étain, à chaud, la perle est claire et incolore, mais après refroidissement, elle est opaque et d'un gris noirâtre.

DOSAGE DU BISMUTH

Pour le dosage du bismuth, on peut employer ou la méthode pondérale ou la méthode volumétrique.

Nous nous occuperons d'abord des procédés employés dans la première, puis nous ferons connaître celui que nous proposons.

Méthode pondérale

Pour l'analyse pondérale, le bismuth peut être précipité, à l'état de carbonate, de sulfure, d'oxychlorure ou de chromate.

Quand il est précipité à l'état de carbonate et de sulfure, on le dose à l'état d'oxyde. On pourrait également le doser à l'état métallique, en réduisant à l'aide de cyanure de potassium le sulfure ou l'oxyde.

Dans presque tous les cas, il faut traiter par l'acide azotique, qui a

l'avantage d'isoler l'antimoine et l'étain, qui se trouvent souvent alliés au bismuth.

La précipitation du bismuth à l'état de carbonate peut se faire à l'aide du carbonate d'ammoniaque ou du carbonate de potasse, qui précipitent totalement le bismuth, ce qui n'a pas lieu avec le carbonate de soude.

Le carbonate d'ammoniaque est préférable au carbonate de potasse. Avec ce dernier réactif, le précipité renferme toujours des traces de potasse.

Il faut bien faire attention à ce que la liqueur qui tient le bismuth en dissolution ne renferme point de chlorures ou d'acide chlorhydrique. Dans ce cas, il y a formation de sous-chlorure de bismuth, ce qui fausserait les résultats. Car on doit calciner le précipité de carbonate de potasse, et du chlorure de bismuth pourrait se former, et comme il est volatil, occasionner une déperdition de métal. Le carbonate calciné donne de l'oxyde de bismuth Bi^2O^3 .

Selon Henri Rose, le meilleur procédé de dosage du bismuth est celui qui consiste à le doser à l'état d'oxychlorure. La substance dans laquelle on veut doser le bismuth est traitée par l'eau régale. Il faut avoir soin de ne pas employer un trop grand excès d'acide, car cela gênerait pour les opérations ultérieures. Ceci fait, on traite la solution par une quantité d'eau d'autant plus grande qu'on aura mis un plus grand excès d'acide. On laisse le précipité d'oxychlorure se former, puis on essaie si les liqueurs surnageantes ne précipitent pas, par une nouvelle addition d'eau, cas dans lequel il faudrait en ajouter à la masse des liqueurs. On décante, le précipité est recueilli sur un filtre pesé d'avance, il est lavé à l'eau jusqu'à ce que cette eau de lavage ne contienne plus d'acide chlorhydrique, ce qui sera indiqué par l'action de cette eau sur le papier de tournesol. Du poids du chlorure basique on pourra déduire la quantité de bismuth, ou bien plus exactement encore en réduisant le chlorure par le cyanure de potassium et le ramenant ainsi à l'état métallique.

Si la solution bismuthique renfermait un trop grand excès d'acide, il faudrait une trop grande quantité d'eau pour obtenir la précipitation complète du bismuth. Dans ce cas, il faudra renoncer à cette méthode et précipiter le métal à l'aide de l'hydrogène sulfuré.

Si l'on tient à avoir des chiffres exacts, il ne faudra pas déduire de la quantité de sulfure formé la quantité de bismuth métallique contenu dans la combinaison, car ce sulfure n'a pas une composition ni bien définie ni bien constante. Il renferme toujours un peu plus de soufre que la formule n'en comporte. Ceci tient à l'acidité de la liqueur sur laquelle on opère. En outre, ce même sulfure, à 100°, retient encore un peu d'eau, environ 0,5 à 0,65 %, eau qu'il ne perd qu'à une température de 200°.

Pour opérer le dosage du bismuth par ce procédé, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution métallique, que l'on a préalablement étendue d'eau, pour atténuer autant que possible les effets dus à l'acidité de la liqueur. Quand même les liqueurs contiendraient un peu de sous-sel précipité, cela ne nuirait en rien au succès de l'opération. Ce sous-sel serait lui-même transformé en sulfure.

Le courant de gaz sulfurique devra être maintenu jusqu'à ce que les liqueurs conservent une forte odeur d'acide sulfhydrique; on recueille le sulfure, on le lave avec de l'eau tenant en dissolution de l'acide sulfhydrique. On dessèche. Alors le précipité est calciné dans un courant d'hydrogène et dosé à l'état métallique.

Cette réduction par l'hydrogène est longue et difficile; il est préférable d'employer le cyanure de potassium. Le cyanure de potassium et le sulfure de bismuth doivent être longtemps maintenus en fusion pour que la réduction soit complète. Il faudra également choisir un creuset de porcelaine assez grand, à cause des soubresauts qui se produisent quand le mélange est en fusion.

Au lieu de réduire le sulfure, on peut encore le transformer en nitrate et précipiter le bismuth par le carbonate d'ammoniaque; on rentre alors dans le premier des procédés indiqués.

Certains chimistes dosent le bismuth à l'état de chromate. On verse du chromate neutre de potasse en excès dans la solution bismuthique. On dessèche le chromate et on le pèse.

Le dosage du bismuth dans les sels organiques se fait en traitant le sel par l'acide azotique et en calcinant. On répète cette opération à plusieurs reprises et l'on arrive à l'oxyde de bismuth Bi^3O_5 .

MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE

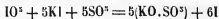
La nouvelle méthode que nous proposons est fondée sur l'insolubilité de l'iodate de bismuth dans des liqueurs ne contenant à l'état libre qu'un léger excès d'acide acétique, et en même temps sur la propriété dont jouit cet acide d'empêcher la précipitation du nitrate-acide de bismuth par addition d'eau.

Voilà la marche que l'on devra suivre dans ces dosages :

Supposons le cas ordinaire, le dosage du sous-nitrate de bismuth, bien que cette méthode puisse servir dans tous les autres cas.

On prend un poids connu de sous-nitrate, soit 0.50 cg., on le traite par un peu d'acide azotique étendu d'eau. On doit faire attention de ne pas employer un trop grand excès d'acide et de ne point étendre d'une trop grande quantité d'eau. La dissolution sera facilitée par la chaleur. Cela fait, on sature les liqueurs par un carbonate alcalin, qui devra rendre la liqueur un peu opalescente. On ajoute alors un léger excès d'acide acétique. La liqueur redevenue claire, on étend d'eau, de manière à avoir un volume connu, soit, par exemple, 180^{cc}. On ajoute ensuite 20^{cc} d'une solution titrée d'acide iodique. Le précipité se forme immédiatement, on le réunit par l'agitation et l'on filtre. On prend 100^{cc} des liqueurs claires que l'on acidule avec de l'acide sulfurique; on y ajoute de l'iodure de potassium de façon à décomposer complètement l'acide iodique qui n'a pas servi à la précipitation du bismuth; on devra mettre un excès d'iodure de potassium pour redissoudre l'iode précipité, ce que l'on reconnaitra facilement à ce que les liqueurs ne laisseront plus surnager de pellicules grisâtes. Alors, à l'aide d'une solution titrée d'hypo-sulfite de soude, on dose l'iode contenu dans ces liqueurs (1). Par diffé-

(1) Le sixième de cet iode appartient à l'acide iodique. En effet, la décomposition a lieu suivant la formule :



NOTES. — L'iodure de potassium ainsi que l'acide chlorhydrique ne devront contenir ni chlore ni chlorures, et l'iodure devra être exempt d'iodate.

Le bismuth contenu dans le sel à l'état d'oxy-chlorure ne sera pas dosé. Si le sel de bismuth était falsifié par un sel de chaux ou d'antimoine, il ne faudrait

rence, on peut connaître la quantité d'acide iodique qui a servi à la précipitation du bismuth; connaissant d'ailleurs la composition de l'iodate de bismuth, on pourra en déduire la quantité de bismuth précipité.

LIQUEURS TITRÉES

Liqueur titrée d'acide iodique

La formule de l'iodate de bismuth est $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 10\text{I}^3$.

$$\begin{array}{rcl} \text{Soit donc : } \text{Bi}^2 & = & 2660.74 \\ \text{O}^3 & = & 300 \\ (10\text{I}^3)^3 & = & \hline & 6258.00 \\ & & \hline & 9218.74 \end{array}$$

En ramenant à l'unité, nous verrons que pour précipiter un gramme d'oxyde de bismuth Bi^2O^3 , il nous faudra $\frac{6258}{9218.74} = 2.42$ d'acide iodique. Or, un gramme de sous-nitrate de bismuth contient, d'après la formule la plus probable : 0.769 d'oxyde métallique. (Les dosages que nous avons faits nous ont donné des résultats concordant avec cette formule.)

Il faudra donc, pour précipiter l'oxyde de bismuth de un gramme de sous-nitrate, 2.42×0.769 . Soit donc 1.864 d'acide iodique.

Mais nous n'opérons le dosage que sur 25 cg. de sel, donc il n'y aura que $\frac{1.864}{4} = 0.466$ d'acide iodique à ajouter aux liqueurs, pour précipiter complètement le métal, soit 0.466. Comme il nous en faut un excès, nous pourrons faire notre solution de telle façon que 20^{es} représentent 0.50 cg. d'acide iodique, c'est-à-dire à 2.50/100.

pas s'en inquiéter, car l'iodate de chaux est assez soluble pour ne point se précipiter dans le volume de liqueurs sur lequel on opère, et l'antimoine passerait à l'état d'acide antimouique dans le traitement préalable du sel par l'acide azotique.

Le plomb et le baryum sont les deux métaux qui pourraient se précipiter dans les mêmes conditions. Si l'on soupçonnait la présence de ces métaux dans le bismuth, il faudrait les en éliminer au moyen d'un sulfete alcalin. Le baryum ne se rencontre presque jamais dans le sous-nitrate de bismuth. Il n'y serait qu'à l'état de carbonate ou de sulfate, comme le plomb qui s'y rencontre plus souvent. Si ces métaux y étaient à l'état de sulfates, ils resteraient insolubles dans le traitement par l'acide azotique, s'ils y étaient à l'état de carbonates, l'effervescence produite par l'addition d'acides donnerait des indices certains de la présence de ces métaux.

Liqueur titrée d'hyposulfite de soude

La solution d'hyposulfite peut être faite indifféremment à tel ou tel titre. Il faudra seulement chercher, avant l'opération, à combien d'acide iodique correspond un volume donné de la solution d'hyposulfite.

Pour cela, on prend un volume connu d'acide iodique, 20^{cc}; on additionne d'eau de façon à former 200^{cc}. On décompose l'acide iodique par l'iodure de potassium acidulé avec de l'acide sulfurique, puis l'on cherche combien il faut ajouter d'hyposulfite à la liqueur pour la décolorer. Ceci posé, on comprend qu'il devient très-facile de se rendre compte de la valeur d'un sous-nitrate.

En employant des liqueurs à titre constant, on pourrait construire un appareil qui sans calcul donnerait à première vue la valeur d'un sous-nitrate.

On verserait une solution contenant un poids connu du sel à essayer, traité préalablement, comme nous l'avons dit, par l'acide iodique, dans un appareil spécial. Un trait indiquerait sur cet appareil le niveau que doit atteindre la solution, un autre trait indiquerait la quantité d'iodure de potassium et d'acide sulfurique à ajouter; et enfin, le reste de l'appareil serait subdivisé en fractions de centimètres cubes, indiquant immédiatement la quantité d'hyposulfite ajouté, pour obtenir la décoloration des liqueurs. En regard de chacun de ces derniers traits, serait indiquée, en centièmes, la quantité de bismuth métallique correspondant à chacun d'eux, et contenu dans un gramme du sel essayé.

La portion inférieure de l'appareil devrait être renflée, et celle supérieure, destinée à recevoir les subdivisions indiquant la quantité d'hyposulfite devrait, au contraire, avoir un diamètre assez faible, afin d'éviter les erreurs qui se produisent toujours avec les appareils volumétriques à large diamètre.

SÉPARATION DU BISMUTH DES AUTRES MÉTAUX

Dans les solutions métalliques, l'hydrogène sulfuré précipite et sépare totalement le bismuth de la plupart des autres combinaisons métalliques, le précipité qu'il forme avec l'acide sulfhydrique étant insoluble dans une liqueur acide.

Certains corps forment des sels précipités dans les mêmes conditions; ce sont : l'étain, l'antimoine, l'arsenic, par exemple; nous ne nous occuperons donc spécialement que du partage du bismuth d'avec certains métaux dont il est plus difficile de l'isoler. Il y en a dont les sulfures sont solubles dans les sulphydrates alcalins, on pourra donc les en séparer facilement du bismuth. Il n'en est pas de même pour le cadmium, le cuivre, le plomb, l'argent, le mercure.

Pour séparer le *bismuth du cadmium*, on peut employer l'ammoniaque, car il dissout l'oxyde de cadmium et est sans action sur l'oxyde de bismuth. Le cyanure de potassium peut également opérer cette séparation à l'aide de la chaleur. Il se forme un cyanure double de potassium et de cadmium qui reste en solution.

On peut avec avantage employer la méthode suivante : on additionne la liqueur d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure alcalin, on traite le tout par une grande quantité d'eau, qui précipite le bismuth à l'état de sous-chlorure.

Pour séparer le *bismuth du plomb*, on emploie le carbonate de baryte, qui précipite le bismuth de ses combinaisons, même dans les solutions acides, tandis qu'il ne précipite pas l'oxyde plomb. On peut aussi précipiter le bismuth à l'aide du plomb métallique; pour opérer, il faut précipiter les deux oxydes par le carbonate d'ammoniaque, reprendre le précipité par l'acide acétique, et traiter par des lames de plomb les liqueurs dans lesquelles le bismuth se précipite à l'état métallique.

En se fondant sur le fait que le chlorure de bismuth est soluble dans l'alcool anhydre, tandis que celui de plomb ne l'est pas, on peut opérer le partage des deux métaux; on commence par traiter le mélange avec de l'acide nitrique, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique en léger excès, puis le tout est traité par l'alcool anhydre qui dissout le chlorure de bismuth.

Le plomb peut être séparé du bismuth à l'état de sulfate. On traite la dissolution métallique par de l'acide chlorhydrique en telle proportion que l'oxyde de bismuth reste dissous, tandis que le plomb est précipité à l'état de chlorure; le difficile est de n'ajouter qu'exactement la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique; on y arrive en décantant une portion de la liqueur qui ne doit point précipiter par l'addition d'une goutte d'eau. Dans le cas contraire, il faut ajouter de nouvel acide.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	5
Historique	6
Minerais, métallurgie.	9
Bismuth métallique	17
Propriétés physiques et chimiques	17
Falsifications du bismuth métallique	19
Combinaisons du bismuth avec les métalloïdes : Oxydes	20
— — — Sulfures	25
— — — Sélénure	27
— — — Tellure	27
— — — Chlorures	27
— — — Brômures	30
— — — Iodures	31
— — — Fluorure	33
— — — Phosphure	33
— — — Arséniure	34
Sels inorganiques de bismuth : Azotates. — Falsification	34
— — — Sulfates	39
— — — Sulfite.	39
— — — Chlorate	39
— — — Brômate	39
— — — Iodate.	40
— — — Phosphates	40
— — — Phosphite.	40
— — — Arséniate.	40
— — — Sulfarséniates.	41
— — — Sulfarsénite	41
— — — Borate.	41
— — — Carbonate.	41
— — — Sulfocarbonate.	41

Sels inorganiques de bismuth :	Chromate	42
—	Molybdate	42
—	Sulfo-Molybdate	42
Sels organiques de bismuth :	Oxalates	42
—	Acétate	42
—	Tartrate	42
—	Sous-Lactates	43
Composés spécialement organiques du bismuth		43
—	Bismuthtriéthyle	44
—	Bismuthéthyle	45
—	Ses sels	45
—	Ether brômobismuthique	46
—	Ether chlorobismuthique	46
Alliages du bismuth		47
Caractères des sels du bismuth		49
Dosage du bismuth		51
Méthode pondérale		51
— volumétrique		54
Séparation du bismuth		56

Vu : bon à imprimer,
Le directeur de l'école,
BUSSY.

Vu et permis d'imprimer,
Le vice-recteur de l'académie de Paris,
A. MOULIER.





